Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1964 . Juil.-août.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

166800-64

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT CINQUANTE-NEUVIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT **1964**.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1964

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUILLET 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

DÉCRET

M. le **Président** donne lecture du décret qui ratifie une modification du règlement et de l'appellation d'une section :

LE PREMIER MINISTRE,

Sur le rapport du Ministre de l'Éducation Nationale,

Vu l'arrêté du 3 pluviôse an XI,

Vu les ordonnances des 21 mars et 5 mai 1816,

Vu le décret n° 55-67 du 12 janvier 1955 portant modification de l'appellation de certaines divisions et sections de l'Académie des Sciences de l'Institut de France,

Vu les extraits des procès-verbaux des séances tenues les 10 février et 2 mars 1964 par l'Académie des Sciences de l'Institut de France,

DÉCRÈTE :

ART. 1. — Sont approuvées les dispositions suivantes, adoptées par l'Académie des Sciences de l'Institut de France dans sa séance du 10 février 1964 et destinées à modifier le règlement particulier de ladite Académie :

« Aucune condition de résidence n'est imposée aux Académiciens de la division des sciences mathématiques et physiques, de la division des sciences chimiques et naturelles, aux Académiciens libres, non plus qu'aux Correspondants de l'Académie des Sciences. »

ART. 2. — La Section de Géologie de l'Académie des Sciences de l'Institut de France prendra le nom de « Section de Minéralogie et Géologie ».

ART. 3. — Le Ministre de l'Éducation Nationale est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal Officiel* de la République Française.

Fait à Paris, le 29 juin 1964.

Georges POMPIDOU.

Par le Premier Ministre :
Le Ministre de l'Éducation Nationale,
Christian FOUCHET.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie :

Paul Langevin. La pensée et l'action, Textes recueillis et présentés par Paul Labérenne, préfaces de FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE et GEORGES COGNIOT.

El quimico Luis Jose Proust 1754-1826. *Prologo del Dr. M. Lora Tamayo*, par LEANDRO SILVAN.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* n° 5 (Série 6) : *L'Émission de Fréquences Étalon, de Signaux Coordonnés et la Définition de la Seconde*, n° 1 (Série H) : *Heure définitive des signaux horaires et le temps atomique. Historique, définitions, méthode du calcul, utilisation.*

2° Universita degli studi di Padova. Accademia Patavina di scienze lettere ed arti : *Giovanni Poleni* (1863-1761). *Nel Bicentenario della morte.*

3° Id. *Atti e Memorie*, volume LXXV, Parte I : *Atti*. Parte II : *Memorie della classe di scienze matematiche e naturali.*

4° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A., n° 2329. *Étude et production de faisceaux monochromatiques polarisés de neutrons lents*, par Hans Beil (Thèse, Paris); n° 2340 : *Étude du revenu à différentes températures de la phase bêta retenue par trempe à l'eau dans les alliages* U-Cr *contenant de 0,37 à 4 atomes % de chrome*, par Michel Degois (Thèse, Nancy); n° 2357 : *Contribution à l'analyse par activation des gaz rares. Contribution à l'analyse de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans les gaz*, par Jean Diebolt (Thèse, Grenoble); n° 2368 : *Méthodes théoriques pour l'étude de la thermalisation des neutrons dans les milieux absorbants infinis et homogènes*, par Michel Cadilhac (Thèse, Paris); n° 2372 : *Réalisation d'un appareil pour la mesure de la conductibilité thermique à basse température, avant et après irradiation neutronique. Application au dioxyde d'Uranium*, par Olivier Bethoux (Thèse, Grenoble); n° 2386 : *Décomposition thermique du biphényle*, par Michel Clerc (Thèse, Paris); n° 2398 : *Étude thermodynamique de l'hémioxyde de soufre par spectrométrie de masse*, par Robert Hagemann (Thèse, Paris); n° 2502 : *Plasmoïdes à haute fréquence et décharges résonnantes*, par Joseph Taillet (Thèse, Paris).

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES

M. **Henri Moureu** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Du 24 juin au 1er juillet dernier s'est tenue à Strasbourg, sous l'égide du Conseil de l'Europe, une Conférence européenne sur la Pollution de l'air.

L'initiative en revient à M. Radius, Député-Maire adjoint de Strasbourg qui, en sa qualité de Président de la Commission sociale de l'Assemblée Consultative du Conseil de l'Europe, avait fait voter, le 23 septembre 1961, une recommandation, adoptée ensuite par le Comité des Ministres, relative à l'organisation d'une telle conférence. Sachant toute l'importance

que vous attachez à ce problème, je me fait un devoir de vous rendre compte des impressions que m'ont laissé ces échanges de vues fructueux et animés que j'ai suivis avec un intérêt d'autant plus soutenu que le Conseil de l'Europe m'avait fait l'honneur de m'inviter à prononcer le discours de clôture.

Des représentants des 17 pays européens membres du Conseil de l'Europe, auxquels s'étaient joints des délégués appartenant à l'Espagne, aux États-Unis et au Japon, se sont réunis durant sept jours entiers, à Strasbourg, pour discuter des 14 points mis de longue date à l'ordre du jour. La méthode rigoureuse de travail adoptée a consisté à désigner, pour chacun des 14 points retenus, un rapporteur général ayant la responsabilité d'élaborer et d'exposer en séance plénière ses vues synthétiques sur le sujet qu'il avait à traiter, compte tenu des rapports nationaux établis sur ce même sujet par les représentants qualifiés des pays intéressés, constitués à cet effet en groupe de travail. Cinq de nos compatriotes ont été rapporteurs généraux : le Professeur Truhaut, de la Faculté de Pharmacie de Paris, en ce qui concerne les seuils de nocivité; M. Tendron, Sous-Directeur au Muséum d'Histoire naturelle, pour les effets de la pollution sur les animaux et les plantes; M. Lemaigre, Président de l'Union technique de l'Automobile, du Cycle et du Motocycle (en collaboration avec le Professeur Brunner de Zurich) sur les moyens de diminuer la pollution due à la carburation; l'Ingénieur-Général Avy sur les moyens de diminuer la pollution provoquée par les industries chimiques; M. Queret, Secrétaire général de l'Association pour la Prévention de la Pollution atmosphérique (que j'ai l'honneur de présider), relativement aux moyens d'information et d'éducation du public sur les divers procédés de lutte.

L'une des caractéristiques de cette Conférence européenne, en dehors de l'extrême conscience avec laquelle tous les délégués y ont participé, est qu'elle a permis de confronter les points de vue de quelque 350 personnalités de toutes compétences, appartenant aux domaines de la science, de la technique, de la médecine, de l'industrie, du droit, de l'économie, de la fonction publique, de la politique ou déléguées par l'Assemblée consultative du Parlement européen.

A la suite de discussions souvent fort animées une quarantaine de vœux ont été exprimés, que le Conseil de l'Europe va maintenant avoir à examiner afin d'étudier les suites qui peuvent être données à ces recommandations sur le plan européen.

Cette rencontre, admirablement organisée et qui a atteint la plupart de ses objectifs avec un plein succès, a pris une importance accrue du fait que, la première de cet ordre dans le cadre de la lutte contre la pollution atmosphérique, elle s'est présentée à l'échelle des Parlements européens, en liaison étroite avec leurs gouvernements respectifs. En fait, les travaux de cette Conférence ont été voulus par les représentants les plus qualifiés

des pays membres du Conseil de l'Europe. Ainsi, la politique, dans la meilleure acception du terme, s'est montrée, sur le plan européen, soucieuse de protéger la santé publique et j'estime que cet acte politique devrait avoir, dans un proche avenir, un retentissement profond à travers le monde.

Ce rapprochement plein de promesses, au niveau des instances européennes les plus hautes, vient de trouver, de fraîche date, son prolongement en Amérique au sein d'une Union Internationale d'organismes privés. Ainsi que l'a annoncé le Docteur Stern, Chef-adjoint du Department of Health du Public Health Service des États-Unis, au cours de la séance de clôture de la Conférence Européenne de Strasbourg, il a été créé à Washington, le 19 juin dernier, une Union internationale des Associations de Prévention de la Pollution atmosphérique groupant, dès à présent, des Associations appartenant à six nations différentes : États-Unis, Grande-Bretagne, Allemagne fédérale, Argentine, Japon et France. Je formule le vœu que, avant longtemps, d'autres associations nationales acceptent de se joindre à nous pour le plus grand bien de la cause que nous défendons.

Enfin, je me dois de signaler, comme un point important, que les États-Unis avaient tenu à nous envoyer deux délégués éminents, le Docteur Stern, précédemment cité, et le Professeur Middleton, que j'ai eu le plaisir de présenter il y a quelques semaines à l'Académie des Sciences, qui ont commenté des rapports spécialement écrits à notre intention, concernant la plupart des 14 points figurant à l'ordre du jour de la Conférence Européenne. Nous faisant ainsi bénéficier de leur expérience dans ce domaine difficile de la pollution de l'air, ils ont contribué, comme l'a dit le Docteur Stern dans son discours de la séance de clôture, à jeter un nouveau pont entre nos deux continents.

PRÉSENTATIONS

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Besançon, pour la première ligne, M. Louis Arbey obtient l'unanimité des 38 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. Bernard Guinot obtient 34 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne...... M. **Louis Arbey**

En seconde ligne....... M. **Bernard Guinot**

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 15 juillet au lieu du lundi 13.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET

Sur la proposition du Comité National Français d'Astronomie, M. **Jean Dufay** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter la France à la **XIIe Assemblée Générale** que l'**Union Astronomique Internationale** doit tenir à Hambourg, du 25 août au 3 septembre 1964 : MM. **Jean Heidmann** et **Robert Robley** sont désignés en remplacement de Mme **André Duflot** et M. **Émile Le Roux**, empêchés.

Sur la proposition du **Comité National de Biochimie**, sont désignés comme suppléants à l'**Assemblée Générale de l'Union internationale de Biochimie** qui se tiendra à New York du 26 juillet au 1er août 1964 : Mlle **Simone Bouchilloux**, MM. **Roland Bourrillon**, **Mejer Burstein**, Mlle **Jacqueline Chauvet**, M. **Guy Clément**, Mlle **Danièle Gautheron**, M. **Pierre Gonnard**, Mlles **Claude Gros**, **Édith Guilloux**, Mme **Bernadette Jolles-Bergeret**, M. **Jacques Kruh**, le Révérend Père **Jacques Loiselet**, M. **Jacques Nunez**, Mme **Marthe Paysant**, M. **Michel Privat de Garilhe**, Mme **Yvonne Robin**, M. **Jean Rosa**, Mlle **Régina Tinelli**, MM. **Daniel Vincent**, **Pierre Volfin**.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1964.

Présence animale. Numéro spécial de la *Revue des étudiants des écoles vétérinaires françaises*. Paris, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Éléments de calcul matriciel, par Gilbert Cahen. Troisième édition. Paris, Dunod, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Les isotopes, par Claude Rocchiccioli, in « *Que sais-je ?* ». Paris, Presses universitaires de France, 1964; 1 vol. 17,5 cm.

On the asymptotic behavior of Bayes' estimates in the discrete case, by David A. Freedman. Reprinted from *The Annals of mathematical statistics*, vol. 34, n° 4, 1963; 1 fasc. 25 cm.

Entomophaga. Tome 9, fasc. 1. Commission internationale de lutte biologique. *Fascicule jubilaire en l'honneur du 75e anniversaire de M. Charles Ferrière*. Paris, Le François, 1964; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

L'étanchéité dans la construction, par Édouard Varlan. Préface de M. Albert Caquot. Paris, Éditions Eyrolles, 1964; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Albert Caquot).

Les triterpénoïdes en physiologie végétale et animale, par Pierre Boiteau, B. Pasich et Albert-Rakoto Ratsimamanga. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 25 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série A 296 : *Méthodologie de la création scientifique*, par Abraham Moles; Série D 96 : *Charles-François Sturm* (1803-1855); *documents inédits*, par Pierre Speziali. Paris, 1964; 2 fasc. 18 cm.

Die änderung der Kondensations-Kernkonzentration bei Niederschlägen, nebeln und gewittern, bei W. Müller, in *Geofisica pura e applicata*, Milano, Bd 55 (1963, II); 1 fasc. 24 cm.

A Study on proteinbound sulfhydryl Groups in Pulmonary cytodiagnosis, by Lars-Gösta Wiman. Thèse. Uppsala, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Problems in motion perception, by Ronald L. Cohen. Thèse. Uppsala, 1964; 1 fasc. 24 cm.

A Study of bronchial asthma with special reference to its long-term consequences for respiratory and circulatory function and socio-medical condition, av Lars Irnell. Thèse. Uppsala, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Limfocranulomatoza maligna, de N. Gh. Lupu, in colaborare cu : St. Berceanu, R. Geib, A. Georgescu, Mariana Gociu, P. Grozea, D. Micu, M. Petrescu, T. Roxin, Mihaela Stoichita, C. Velican si Marcela Zamfirescu-Gheorghiu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Principii si mijloace noi de automatizare a actionarilor electrice, de D. Damsker. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Parotidita epidemica (Oreionul), de Mignon Gruia. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

La structure de la galaxie, par Jean Delhaye. Paris, s. d.; 1 tirage à part 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin astronomique*. Tome XIII, fasc. 4, 1946 : *Calcul des corrections de précession pour des étoiles d'une même zone*, par Jean Delhaye; Tome XVI, fasc. 3, 1951 : *Contribution à l'étude de la distribution des vitesses stellaires*, par Jean Delhaye; Tome XVIII, fasc. 4, 1954 : *Erreurs systématiques et précision interne des catalogues. Les fluctuations du système du catalogue général dans la zone* + 30° *à* + 40°, par Jean Delhaye; Tome XX, fasc. 2, 1955 : *Étude des corrections de division des cercles de l'instrument méridien Bischoffsheim de* 19 cm *de l'Observatoire de Paris*, par Jean Delhaye et *Nouvelles corrections de division des cercles de l'instrument méridien de l'Observatoire de Paris*, par Jacques Lévy, Raymonde Dubois, Solange Grillot, Jean Blum, Roger Chapelain et Jean Delhaye; 5 fasc. 24 cm.

Extraits du *Bulletin of the astronomical institutes of the Netherlands*. Vol. X, n° 395, 1948 : *The concentration of the motions of A- and F-type stars around the velocity of the Ursa major chester*, by JEAN DELHAYE; Vol. X, n° 400, 1949 : *A table of systematic corrections to the proper motions of the general catalogue*, by A. BLAAUW and JEAN DELHAYE; 2 tirages à part 29,5 cm.

On the distribution of light-intensity and colour in the spiral nebula Messier 63, by BERTIL LINDBLAD and JEAN DELHAYE. Extrait de *Stockholms observatoriums Annaler*, Bd 15, n° 9, 1949; 1 fasc. 28,5 cm.

Résultats d'une étude des mouvements propres des étoiles de septième magnitude contenues dans le « General Catalogue », par JEAN DELHAYE. Colloque de Bruxelles, 1950; 1 extrait 26,5 cm.

Contribution à l'étude de la distribution des vitesses stellaires, par JEAN DELHAYE. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1951; 1 fasc. 24 cm.

New Proper motions in the ζ Persei association, by JEAN DELHAYE and A. BLAAUW. Leiden, B. A. V., 1951; 1 tirage à part 29,5 cm.

Astronomie stellaire, par JEAN DELHAYE. Paris, Armand Colin, 1953; 1 vol. 16,5 cm.

Les notions fondamentales de l'Astrométrie, par JEAN DELHAYE, in *Astronomie*. Encyclopédie de la Pléiade, 1959; 1 tirage à part 17 cm.

Coordonnées moyennes de 86 *étoiles* O *et* B *déterminées à l'Observatoire de Paris et réduites sans mouvement propre à l'équinoxe* 1950,0, par JEAN DELHAYE. Extrait du *Journal des Observateurs*, vol. XLII, n° 7, 1959; 1 tirage à part 27 cm.

Cinématique stellaire, structure de la Galaxie et évolution des étoiles, par JEAN DELHAYE, in *Sciences*, n° 7, 1960; 1 tirage à part 27 cm.

La cinématique stellaire et l'étude de la structure et de l'évolution de la Galaxie, par JEAN DELHAYE. Extrait de *Orion*, n° 78, 1962; 1 tirage à part 23 cm.

Que sais-je ? *Les étapes de la biologie*, par MAURICE CAULLERY. Nouvelle édition remaniée et mise à jour par JEAN TORLAIS. Paris, Presses universitaires de France, 1964; 1 vol. 17,5 cm.

Cinquième Congrès international de stratigraphie et de géologie du Carbonifère, Paris, 9-12 septembre 1963. *Compte rendu*. Tomes I à III. Paris, Charbonnages de France, 1964; 3 vol. 27 cm.

Électronique quantique. Comptes rendus de la 3e *Conférence internationale*, Paris, par PIERRE GRIVET et N. BLŒMBERGEN. Tomes 1 et 2. Paris, Dunod; New York, Columbia University Press, 1964; 2 vol. 25 cm.

Biologie et humanisme, par JEAN ROSTAND, in *Les Essais*, CXII. Paris, Gallimard, 1964; 1 vol. 18,5 cm.

Introduction à la physique des particules élémentaires, par R. E. MARSHAK et E. C. G. SUDARSHAN, in *Monographies*. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 17 cm.

Fonctions caractéristiques, par E. LUKACS, in Collection *Probabilités, statistique, recherche opérationnelle*, fondée par GEORGES DARMOIS. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 24 cm.

The Journal of the Indian Botanical Society. Vol. XLII A : *Maheshwari commemoration volume*, editor T. S. SADASIVAN. Bangalore City, India, The Bangalore Press, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Physique appliquée aux industries du vide et de l'électronique, par GEORGES-ALBERT BOUTRY. Tome II : *L'électron dans les solides. Émission des électrons. Tubes électroniques. Semi-conducteurs*. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Louis Leprince-Ringuet).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Détermination des sections efficaces de quelques réactions nucléaires intervenant dans les effets du rayonnement cosmique*, par MURRY ALLEN TAMERS. Rapport C. E. A. n° 2298. *Contribution à l'étude de la diffusion moléculaire de la lumière. Utilisation d'un laser comme source lumineuse*, par LUCIEN SLAMA. Rapport C. E. A. R 2375. *Contribution à l'étude de l'oxydation du cobalt et de son protoxyde dans l'air aux températures élevées*, par MARIE-GENEVIÈVE VALLÉE. Rapport C. E. A. R 2424. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1963 et 1964; 3 fasc. 27 cm.

Mémoires de l'Institut français d'Afrique Noire. N° 68. *Mélanges ichthyologiques dédiés à la mémoire d'Achille Valenciennes* (1794-1865). Dakar, I. F. A. N., 1963; 1 vol. 27 cm.

Horizontal and vertical control for Lunar mapping (Part 2 : *Ams selenodetic control system* 1964), by SAM BREECE, MARIAN HARDY and MARVIN Q. MARCHANT. Washington, Army Maps Service, Technical Report No. 29, 1964; 1 vol. 27 cm.

Comité international des Poids et Mesures. *Comité consultatif de Thermométrie.* 6e session, 1962 (26-27 septembre). Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 22 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

Id. *Comité consultatif pour la Définition du mètre.* 3e session, 1962 (8-10 octobre). Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

Problèmes soulevés par la géographie du fond de la Méditerranée, par JACQUES BOURCART. Volume dédié à MICHELE GORTANI. Estratto dal *Giornale di Geologia*, Annali del Museo geologico di Bologna, serie 2 A, vol. XXXI, 1963. Bologna, Museo geologico Giovanni Capellini, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

Service de la Faune. Bulletin no 1. *Les libellules de Québec*, par ADRIEN ROBERT. Québec, Ministère du Tourisme, de la Chasse et de la Pêche, 1963; 1 vol. 23 cm.

The freshwater fishes, vol. 1, by VIANNEY LEGENDRE. First english edition. Montréal, Société canadienne d'Écologie, 1954; 1 vol. 23 cm.

Université de Toulouse. *Cinquantenaire de l'École nationale supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique.* Toulouse, Imprimerie Cléder, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Faculté des Sciences de Paris. *Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste fondé* par MAURICE JANET, 6e année, 1962-1963. Paris, Secrétariat mathématique, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Séminaire Bourbaki. 15e année, 1962-1963, fasc. 1 à 3, Deuxième édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1964; 3 fasc. 27 cm.

The Ciba foundation. *Animal behaviour and drug action.* Editor for the co-ordinating Committee HANNAH STEINBERG. London, J. and A. Churchill, 1964; 1 vol. 21 cm.

Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique, 2e série, fasc. supplémentaire, 1959. *Matériaux pour l'étude des plages de Normandie*, par MARGUERITE AUZEL. Paris, Masson; 1 fasc. 27 cm.

Circulation of the Blood. Men and Ideas, edited by ALFRED P. FISHMAN and DICKINSON W. RICHARDS. New York, Oxford University Press, 1964; 1 vol. 27 cm.

Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'Outre-Mer. Description physique et chimique des minéraux. Étude des conditions géologiques de leurs gisements, par ALFRED LACROIX. Tome VI. Nouveau tirage. Préface de M. JEAN ORCEL. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1964; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Jean Orcel).

Encyclopédie biologique. LXIII. *Flore de l'Afrique du Nord*, par RENÉ MAIRE. Vol. XI. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1964; 1 vol. 25 cm.

Gallium. Bibliographie complète, 1962. Bulletins bibliographiquess 1963 et 1964, par PIERRE DE LA BRETÈQUE. Marseille, 1964; Zürich et Neuhausen, Alusuisse; 1 vol. 27 cm (multicopié) (présenté par M. Georges Chaudron).

Théorie fondée sur les réflexes de la sensation, par VADIM M. KOVALGIN. Minsk, Édition Science et Technique, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Influence du sol sur la croissance des plantes ligneuses. Minsk, Édition Science et Technique, 1964; 1 vol. 18 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Division sibérienne. *Problèmes du pétrole sibérien*, pour le 50e anniversaire d'ANDRÉ A. TROFIMOUK. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Perspective d'introduction et de culture de quelques plantes fourragères*, par RAZITA JAKOVLEVNA PLENNIK. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. *L'angiographie des poumons au cours de la tuberculose*, par M. I. PEREL'MAN et M. Z. OUPITEV. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. Institut de Physiologie. *Biochimie des faibles doses de radiations ionisantes.* Minsk, Édition Science et Technique, 1964; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Id. *Les paysages des petits vallons de la Taïga montagneuse*, par T. D. ALEXANDROVNA et V. S. PREOBRAJENSKIÏ. Moscou, 1964; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Biélorussie. *Tables de valeurs numériques de transformées de Fourier*, par LIOUDMILA G. KROUZLIKOVA. Minsk, 1964; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Tables de valeurs numériques de transformées de Laplace* $f(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{xp}F(p)\,dp$. Minsk, 1964; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Les particularités de la structure, du magmatisme et des dépôts d'étain de Kingano-Olonoisk, par F. G. FEDTCHINE. Moscou, Académie des Sciences, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Un savant dans le texte : *Galilée sidereus nuncius* (*Le message céleste*), par ÉMILE NAMER. *Pascal.* Extraits des *Traités de l'équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air*, par JACQUES PAYEN. *Lavoisier.* Extraits du *Traité élémentaire de Chimie*, présentés par HENRI MONTIAS. *Ampère.* Extraits du *Mémoire de l'action exercée sur un courant électrique par un autre courant, le globe terrestre ou un aimant*, présentés par LOUIS POUDENSAN. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 4 fasc. 21 cm.

Une invention dans les textes : *Les moteurs à combustion interne*. Textes de *Huyghens*, *Lebon*, *Lenoir*, *Beau de Rochas*, *Otto*, *Diesel*, présentés par JACQUES PAYEN. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 fasc. 21 cm.

Présentation des machines à enseigner et de la programmation pédagogique, par DAVID CRAM. Traduit par CL. MÉTAIS. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 21 cm.

Collection Techniques économiques modernes. Tome 6, fasc. 1, série Analyse économique. *Les signaux avertisseurs des récessions et des reprises. Expérience de rapports mensuels*, par JULIUS SHISKIN. Préface de M. ANDRÉ PIATIER. Traduit de l'anglais par MICHEL ROBINE. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Contribution à l'étude du pouvoir leukémogène des radiations utilisées en radiodiagnostic chez l'enfant*, par BERNADETTE LARCHER. Thèse. Rapport C. E. A. R 2320. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Études nucléaires, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'étude des niveaux excités du* ^{12}C *obtenus par les réactions* ^{11}B (p, α_0 *et* B (p, α_1), par JEAN-PIERRE LONGEQUEUE. Thèse. Rapport C. E. A. R 2416. Grenoble, Centre d'Études nucléaires, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à la chromatographie des gaz de l'air*, par ABOLGHASSEM GHALAMSIAH. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2361. Saclay, Centre d'Études nucléaires, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les milieux magnétiques*, par FRANÇOISE HARTMANN. Thèse. Rapport C. E. A. R 2336. *Une source de deutons polarisés et son application en physique nucléaire*, par RENÉ BEURTEY. Thèse. Rapport C. E. A. R 2366. *Études de magnétisme réalisés à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons froids*, par BERNARD JACROT. Thèse. Rapport C. E. A. R 2412. Saclay, Centre d'Études nucléaires, 1964; 3 fasc. 27 cm.

Ciba foundation symposium. *Cellular Injury*, edited by A. V. S. DE REUCK and JULIE KNIGHT. London, J. and A. Churchill, 1964; 1 vol. 21 cm.

Anatomie régionale des animaux domestiques. III. *Le porc*, par E. BOURDELLE. Deuxième édition revue par CLÉMENT BRESSOU. Paris, J-B. Baillière, 1964; 1 vol. 27 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ARITHMÉTIQUE. — *Méthodes d'approximations successives en arithmétique élémentaire.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bauer**, présentée par M. René Garnier.

Dans une Note précédente [1], nous avons calculé par approximations successives le terme de rang s de la suite ou sériale $\alpha_{a,\ldots,l}(s)$ des entiers qui ne sont multiples d'aucun des λ entiers $a, \ldots, l$ donnés supérieurs à 1. Nous avons fait de même du terme de rang r de la sériale $\beta_{a,\ldots,l}(r)$ des entiers multiples d'un ou de plusieurs entiers pris parmi les $a, \ldots, l$. Nous avons désigné par $\Gamma_{e,\ldots,j}$ le plus petit commun multiple des entiers $e, \ldots, j$ ($\Gamma_e = e$), par $\Sigma\,F(\Gamma)$ la somme à $2^{\lambda-1}$ termes

$$F(a)+\ldots+F(l)-F(\Gamma_{a,b})+\ldots+(-1)^{\lambda+1}F(\Gamma_{a,\ldots,l}),$$

par $\Sigma' F(\Gamma)$ la différence $\Sigma F(\Gamma) - F(\Gamma)$.

Nous nous proposons d'apporter aux résultats obtenus quelques compléments à l'aide notamment d'une hypothèse.

1. Désignons par $\varphi_{n,\Gamma}$ l'expression définie par la relation de récurrence

$$\varphi_{n,\Gamma}=\varphi_{n-1,\Gamma}\,\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)-\varphi_{n-2,\Gamma}\,\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^2 + \varphi_{n-3,\Gamma}\,\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^3+\ldots+(-1)^{n-1}\varphi_{0,\Gamma}\,\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^n+(-1)^n\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^n$$

avec

$$\varphi_{0,\Gamma}=1,$$

$$\varphi_{1,\Gamma}=\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)-\frac{1}{\Gamma-1} \quad [2],$$

et faisons l'hypothèse (H_1) que $\varphi_{n,\Gamma}$ tende vers zéro quand n augmente indéfiniment.

Pour tout entier N, posons

$$s=N-\Sigma\left[\frac{N}{\Gamma}\right],\qquad \rho_\Gamma=\left[\frac{N}{\Gamma}\right],$$

ce qui permet d'appliquer à tout N l'égalité vérifiée par l'entier $\alpha(s)$ [I, (5)]

$$N=s+\Sigma\rho_\Gamma.$$

Désignons par x_Γ la différence

$$x_\Gamma=N-\Gamma\left[\frac{N}{\Gamma}\right].$$

Nous pouvons écrire

$$(1)\qquad \rho_\Gamma=\frac{s+\Sigma\rho_\Gamma-x_\Gamma}{\Gamma}$$

ou encore

$$(2)\qquad \rho_\Gamma = \frac{s + \Sigma' \rho_\Gamma - x_\Gamma}{\Gamma - 1}.$$

Désignons par $\rho_{\Gamma_{(1)}}$ le second membre de (2), et remplaçons-y chaque ρ_Γ par son expression donnée par cette même égalité (2). Nous obtenons une nouvelle expression $\rho_{\Gamma_{(2)}}$ de ρ_Γ. Si nous recommençons $n - 2$ fois cette substitution, nous obtenons une expression $\rho_{\Gamma_{(n)}}$ de ρ_Γ qui est la somme d'un polynome $f_{n,\Gamma}\{\rho_\Gamma\}$ homogène du premier degré en $\rho_a, \rho_b, \ldots, \rho_{\Gamma_{a,\ldots,l}}$, et d'un polynome $g_{n,\Gamma}\{s - x_\Gamma\}$ homogène du premier degré en $s - x_a$, $s - x_b, \ldots, s - x_{\Gamma_{a,\ldots,l}}$.

Dans le polynome $f_{n,\Gamma}$, chaque entier ρ_Γ est affecté d'un coefficient fonction des entiers Γ, où interviennent les expressions $\varphi_{n,\Gamma}$. L'hypothèse (H_1) a pour conséquence que chacun de ces coefficients, et donc que $f_{n,\Gamma}\{\rho_\Gamma\}$ tend vers zéro quand n augmente indéfiniment. $\rho_{\Gamma_{(n)}} = \rho_\Gamma$ peut alors être exprimé par la limite de $g_{n,\Gamma}\{s - x_\Gamma\}$. Cette limite est calculée en utilisant l'hypothèse (H_1) ainsi que les propriétés élémentaires d'une progression géométrique illimitée. Il en résulte la formule suivante :

$$(3)\qquad \rho_\Gamma = \frac{1}{\Gamma}\left[s - x_\Gamma + \Sigma\left[\frac{s - x_\Gamma}{\Gamma - 1}\lim(\varphi_{0,\Gamma} + \varphi_{1,\Gamma} + \ldots + \varphi_{n,\Gamma} + \ldots)\right]\right]$$

et, puisque $N = \Gamma\rho_\Gamma + x_\Gamma$,

$$(4)\qquad N = s + \Sigma\left[\frac{s - x_\Gamma}{\Gamma - 1}\lim(\varphi_{0,\Gamma} + \varphi_{1,\Gamma} + \ldots + \varphi_{n,\Gamma} + \ldots)\right].$$

Remarquons que si, dans cette relation, on augmente N de $\Gamma_{a,\ldots,l}$, s augmente de $\Gamma_{a,\ldots,l} - \Sigma(\Gamma_{a,\ldots,l}/\Gamma)$ [I, (3)], et les entiers x_Γ restent constants, ce qui permet de calculer par différence la somme

$$\Sigma\left[\frac{1}{\Gamma - 1}\lim(\varphi_{0,\Gamma} + \varphi_{1,\Gamma} + \ldots + \varphi_{n,\Gamma} + \ldots)\right] = \Sigma\frac{\frac{1}{\Gamma}}{\Sigma\left(1 - \frac{1}{\Gamma}\right)}.$$

Par ailleurs, il est toujours possible de trouver un nombre N tel que

$$N = Ki - 1, \qquad N \neq K'\Gamma - 1 \qquad (\Gamma \neq i;\ \text{K et K' entiers}).$$

En augmentant N de 1, on obtient par différence également, et en tenant compte de l'égalité précédente, la limite de la somme $\varphi_{0,i} + \varphi_{1,i} + \ldots + \varphi_{n,i} + \ldots$, puis, en généralisant pour tout entier $\Gamma_{e,\ldots,j}$:

$$(5)\qquad \lim(\varphi_{0,\Gamma} + \varphi_{1,\Gamma} + \ldots + \varphi_{n,\Gamma} + \ldots) = \frac{1 - \frac{1}{\Gamma}}{\Sigma\left(1 - \frac{1}{\Gamma}\right)}.$$

L'hypothèse (H_1) entraîne donc la convergence de la série entre parenthèses. On déduit encore de (4) l'identité vérifiée par tout entier N :

$$N = s + \Sigma \frac{s - x_\Gamma}{\Gamma \Sigma\left(1 - \frac{1}{\Gamma}\right)}. \tag{6}$$

Les résultats précédents sont subordonnés à l'hypothèse (H_1). Il est possible, cependant, de démontrer directement l'identité (6) indépendamment de cette hypothèse. Dans l'égalité [I, (5)]

$$N = s + \Sigma \rho_\Gamma$$

remplaçons au second membre chaque entier ρ_Γ par sa valeur donnée par le second membre de l'égalité (1), et ainsi de suite indéfiniment. Nous retrouvons par un calcul de limite l'identité (6).

2. Soit $N = \alpha(s)$. Les entiers ρ_Γ relatifs à $\alpha(s)$ sont caractérisés par le système [I, (6)]

$$\rho_\Gamma = \left[\frac{s - 1 + \Sigma' \rho_\Gamma}{\Gamma - 1}\right].$$

Appliquons comme au paragraphe 5 de I la méthode des approximations successives à la résolution de ce système à partir d'entiers $\rho'_{0,\Gamma}$ arbitraires suivant la relation

$$\rho'_{n,\Gamma} = \left[\frac{s - 1 + \Sigma' \rho'_{n-1,\Gamma}}{\Gamma - 1}\right]$$

que nous écrirons

$$\rho'_{n,\Gamma} = \frac{s + \Sigma' \rho'_{n-1,\Gamma} - x_\Gamma + (x_\Gamma - x'_{n-1,\Gamma})}{\Gamma - 1} \qquad (0 < x'_{n-1,\Gamma} \leq \Gamma - 1).$$

La $n^{\text{ième}}$ approximation successive est de la forme

$$\rho'_{n,\Gamma} = g_{n,\Gamma}\{s - x_\Gamma\} + f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\} + R_{n,\Gamma}\{x_\Gamma - x'_{0,\Gamma}, x_\Gamma - x'_{1,\Gamma}, \ldots, x_\Gamma - x'_{n-1,\Gamma}\}.$$

Quand n augmente indéfiniment, d'après le paragraphe précédent, si l'on fait toujours l'hypothèse (H_1), $g_{n,\Gamma}\{s - x_\Gamma\}$ tend vers ρ_Γ, $f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\}$ tend vers zéro.

L'entier $\rho'_{n,\Gamma}$ peut-il tendre vers l'infini ? n étant donné, $R_{n,\Gamma}$ est borné supérieurement en valeur absolue, puisque les x_Γ et les $x'_{i,\Gamma}$ sont compris entre zéro et $\Gamma - 1$.

$f_{n,\Gamma}$ étant une fonction linéaire des $\rho'_{0,\Gamma}$, il en est de même de la différence $\rho'_{0,\Gamma} - f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\}$. D'autre part, $f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\}$ tend vers zéro quand n augmente indéfiniment.

On peut donc toujours choisir les $\rho'_{0,\Gamma}$ et n suffisamment grands pour que chaque différence $\rho'_{0,\Gamma} - f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\}$ soit en valeur absolue très grande par rapport aux quantités $R_{n,\Gamma}$, et voisine de $\rho'_{0,\Gamma}$. On peut également

supposer $\rho'_{0,\Gamma}$ grand en valeur absolue par rapport à ρ_Γ. La somme $f_{n,\Gamma}\{\rho'_{0,\Gamma}\} + R_{n,\Gamma}$ est alors en valeur absolue petite par rapport à $\rho'_{0,\Gamma}$, et $g_{n,\Gamma}\{s - x_\Gamma\}$ étant proche de ρ_Γ, $\rho'_{n,\Gamma}$ est plus proche de ρ_Γ que de $\rho'_{0,\Gamma}$.

C'est dire que $\rho'_{n,\Gamma}$ ne peut augmenter indéfiniment en même temps que n. Les approximations $\rho'_{n,\Gamma}$ restent donc comprises dans des limites finies quand n augmente indéfiniment. Comme elles sont entières, elles prennent successivemsent et périodiquement un nombre fini de valeur. Si ce nombre est égal à l'unité, elles vérifient le système I, (6) ([3]).

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3098, désigné ici par I, et dont nous conservons les notations.

([2]) $\varphi_{n,\Gamma}$ est aussi égal à un produit *fictif* de n facteurs non commutatifs :

$$\varphi_{n,\Gamma} = \left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma-1}\right)\left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}}-1}\right)\left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}}-1}\right)\cdots\left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}}-1}\right)$$
$$= \left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma-1}\right)\left(\Sigma\frac{1}{\Gamma-1} - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}}-1}\right)^{n-1},$$

où les sommes ne sont pas associatives à l'intérieur de chaque facteur, qui se développe de la gauche à la droite, et où $(1/\Gamma_{\text{fictif}} - 1)^p$ $(1 \leq p \leq n-1)$ prend par convention la valeur $(1/a - 1)^p$, $(1/b - 1)^p$, ..., ou $(1/\Gamma_{a,\ldots,l} - 1)^p$, selon que le terme qu'il multiplie immédiatement sur sa gauche est $1/(a-1)$, $1/(b-1)$, ..., ou $1/(\Gamma_{a,\ldots,l} - 1)$.

([3]) Il n'a pas été trouvé d'exemple numérique où les $\rho'_{n,\Gamma}$ ne deviennent pas constants et donc égaux aux ρ_Γ relatifs à l'entier $\alpha(s)$.

(6, *place du Panthéon, Paris*, 5e.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Fonctions entières prenant des valeurs entières sur des ensembles partiels d'entiers.* Note (*) de M. **Gérard Rauzy**, présentée par M. Paul Montel.

1. Fréquence d'un ensemble. — Nous dirons qu'*un ensemble* $J \subset \mathbf{N}$ (*entiers positifs ou nuls*) *est de fréquence infinie*, si quel que soit $A > 1$, il existe une infinité d'entiers m tel que $m \leq n < Am \Rightarrow n \in J$. [Pour quelques propriétés de ces ensembles *voir* [1].]

Nous noterons $T_\nu(x) = \binom{x}{\nu}$ le polynome $x(x-1)\ldots(x-\nu+1)/\nu!$.

2. Théorème 1. — *Soit* J *un ensemble de fréquence infinie et soit* $f(z)$ *une fonction entière de type exponentiel telle que la quantité*

$$\alpha(\varphi) = \overline{\lim_{r \to \infty}} \left(\frac{1}{r}\right) \operatorname{Log} |f(re^{i\varphi})|$$

soit bornée par $\alpha < \operatorname{Log} 2$.

Alors si pour $n \in J$, $f(z) \in \mathbf{Z}$ (*entiers rationnels*), $f(z)$ *est un polynome.*

Remarque. — Comme $\sum_{m \leq n < Am} 1/n \sim \operatorname{Log} A$ quand $m \to \infty$, on peut toujours trouver des ensembles J tels que $\lim_{r \to \infty} (1/\operatorname{Log} r) \sum_{\substack{n \in J \\ n < r}}^{\infty} 1/n = 0$.

Démonstration. — La transformée de Laplace de $f(z)$ est, d'après les hypothèses, holomorphe en dehors du cercle $|z| = \alpha$. Soit γ une courbe entourant ce cercle et entièrement située dans la demi-bande $-\pi < \mathcal{I} < \pi$. La fonction $F(x)$ définie pour $\mathcal{R}\, x > \alpha$ comme somme de la série $\sum_{n=0} f(n) e^{-nx}$, est holomorphe pour $|x| > \alpha$ car $\alpha(\pi/2) + \alpha[-(\pi/2)] < 2\pi$ [*voir* par exemple [2]] et la fonction $f(z)$ est déterminée par cette fonction par la formule

$$f(z) = \frac{1}{2i\pi} \int_\gamma e^{zx} F(x)\, dx.$$

Il en résulte que, en désignant par $\varphi(z)$ la fonction définie au voisinage de l'infini par le développement $\varphi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f(n)/z^n$ [convergent pour $|z| > \alpha(0)$], il suffit pour obtenir le résultat de montrer que $\varphi(z) = A(z)/(z-1)^s$ où A est un polynome $\left[\text{car alors } f(z) = 1/2i\pi \int_\gamma e^{zx} [A(e^x)/(e^x - 1)^s]\, dx \text{ est un polynome en } z, \text{ puisque } 1/2i\pi \int_\gamma [e^{\lambda x}/(e^x - 1)^s]\, dx = T_{s-1}(\lambda - 1)\right]$.

Mais d'une part $\varphi(z)$ est holomorphe dans le transformé par $z = e^x$ du domaine $|x| \leq \alpha$, donc en particulier pour

$$|z - 1| > \rho_0 \quad \text{où} \quad \rho_0 = \max_{|x| = \alpha} |e^x - 1| = e^\alpha - 1 < 1;$$

d'autre part $\varphi(z)$ admet au voisinage de l'infini le développement $\sum_{n=0}^{\infty} f(n)/z^n$.

La démonstration sera achevée grâce au théorème suivant :

3. Théorème 2. — *Soit* J *un ensemble de fréquence infinie,* $\varphi(z)$ *une fonction holomorphe pour* $|z-1|>\rho_0$ *où* $\rho_0<1$ *et admettant au voisinage de l'infini le développement* $\varphi(z)=\sum_{n=0}^{\infty} u_n/z^n$.

Alors, si $\forall n\in J$, $u_n\in\mathbf{Z}$, $\varphi(z)$ *est une fraction rationnelle admettant pour seul pôle le point* $z=1$.

Démonstration. — 1° Nous choisissons un nombre ρ tel que $\rho_0<\rho<1$, un nombre K tel que $1<K<1/\rho$ et nous posons $r=K_\rho<1$.

Soit Γ le cercle $|z-1|=\rho$ parcouru dans le sens direct, nous posons

$$v_{n,k}=\frac{1}{2i\pi}\int_\Gamma \varphi(z)\,z^n(1-z)^k dz \qquad \text{pour } n \text{ et } k \text{ entiers} \geq 0,$$

on a alors évidemment $u_{n+1}=v_{n,0}$ et φ admet pour $|z-1|>\rho_0$ le développement en série de Laurent :

$$\varphi(z)=u_0+\sum_{k=0}^{\infty}\frac{v_{0,k}}{(z-1)^{k+1}}.$$

Nous allons alors montrer que $v_{0,k}$ *est entier* $\forall k\geq 0$. Comme $|v_{n,k}|<C_1(1+\rho)^n\rho^k$ $\left[\text{où } C_1=\rho\max_{|z|=\rho}|\varphi(z)|\right]$, il en résulte que $v_{0,k}\to 0$ quand $k\to\infty$, donc que $v_{0,k}$ est nul à partir d'un certain rang ce qui entraîne le résultat.

2° Pour cela nous aurons besoin du lemme suivant :

Soient N *et* L *deux entiers* >0 *et considérons le système de* N *équations à* N *inconnues* $x_0, \ldots, x_{N-1}$:

$$y_l=\sum_{\nu=0}^{N-1}x_\nu T_\nu(L+l \qquad \text{pour} \quad l=0,\ldots,N-1.$$

a. Ce système est de Cramer et, si les y sont entiers, les x le sont également.

b. On a

$$\max_{\nu=0,\ldots,N-1}|x_\nu|\leq 2^{4N+L}\max_{l=0,\ldots,N-1}|y_l|.$$

c. $\exists$ *une constante* C(K) *telle que si en outre* $L>NC(K)$ *on ait*

$$\max_{\nu=0,\ldots,N-1}|x_\nu|\leq K^L\max_{l=0,\ldots,N-1}|y_l|.$$

Ce lemme se démontre en résolvant explicitement le système au moyen de polynomes d'interpolation; la démonstration de *c* utilise une minoration de N! fondée sur la formule de Stirling.

Remarque. — Ce lemme montre grâce à *a*, que le polynome auquel est égal $f(z)$ dans le théorème 1 est nécessairement une combinaison linéaire à coefficients entiers de polynomes $T_\nu(z)$.

3° Supposons alors u_n *entier pour* $m+1 \leq n \leq Bm+1$ où B est assez grand.

$\varphi_{m,k}$ sera entier pour $0 \leq k \leq (B-1)m$ car les $\varphi_{m,k}$ s'expriment au moyen des $\varphi_{m+i,0}$ [en développant $(z-1)^k$ selon les puissances de z sous le signe somme].

En utilisant la majoration $|\varphi_{n,k}| < C_1(1+\rho)^n \rho^k$, on en déduit la nullité de $\varphi_{m,k}$ pour $s \leq k \leq (B-1)m$, où $s = C_2 m$ (C_2 ne dépendant que de ρ et de C_1, C_2 entier ≥ 1).

En utilisant alors les formules liant entre eux les $\varphi_{n,k}$, on en déduit qu'on peut écrire pour $0 \leq k \leq (B-C)m$:

$$(-1)^k \varphi_{0,k+s} = \sum_{0}^{m-1} \lambda_\nu T_\nu(k).$$

Le calcul des λ_ν grâce au lemme c en l'appliquant avec $\Gamma = (B - C_2 - 1)m$, $N = m$, conduit à la majoration.

$$|\varphi_{0,k+s}| < C_1 2^k r^{(B-C_2-1)m} \qquad \text{pour} \quad 0 \leq k \leq (B-C_2)m.$$

Mais on voit aisément que

$$\varphi_{k,0} = \sum_{\nu=0}^{k} \binom{k}{\nu} \varphi_{0,\nu},$$

donc que $\varphi_{k,0}$ est proche de $\sum_{\nu=0}^{s-1} \binom{k}{\nu} \varphi_{0,\nu}$ pour k petit devant Bm en vertu de la majoration précédente.

En résolvant ce système pour $k = m, \ldots, m+s-1$ et en utilisant cette fois le lemme a et le lemme b, on obtient que *pour* $0 \leq k \leq C_2 m$, $\exists$ *un entier* x_k *tel que :* $|\varphi_{0,k} - x_k| < C_3 . 2^{-m}$ à condition de prendre $B > C_4$ (C_3 et C_4 ne dépendant que de ρ, K et C_1).

Mais, par hypothèse, sur l'ensemble J il existe une infinité d'entiers m pour lesquels on peut faire ce raisonnement avec $B > C_4$ et $\forall k$ dès que m est assez grand on a $0 \leq k \leq C_2 m$. Pour une infinité de m l'entier x_k est donc fixe et par conséquent égal à $\varphi_{0,k}$ ce qui achève la démonstration.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) RAUZY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4881.

(2) DUFRESNOY et PISOT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 1955, 72, p. 69.

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés d'un couple de modules.*

Note (*) de Mme **Annie Besserre**, présentée par M. René Garnier.

Étude d'un module M, d'un sous-module M′ et d'un idéal $\mathfrak{a}$ tels que $\mathfrak{a}M' = \mathfrak{a}M \cap M'$.

PROPOSITION. — *Soit* A *un anneau commutatif, à élément unité,* $\mathfrak{a}$ *un idéal de* A, E *un* A-*module,* E′ *un sous-module de* E. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

1° $\mathfrak{a}E \cap E' = \mathfrak{a}E'$;

2° $E'/\mathfrak{a}E' \to E/\mathfrak{a}E$ *est injective.*

DÉFINITION. — Si $\mathfrak{a}$, E′, E vérifient les conditions équivalentes de la proposition, on écrit $B(\mathfrak{a}, E', E)$.

PROPRIÉTÉS. — *Soit* A *un anneau commutatif, à élément unité. Soit* E *un* A-*module,* E′ *un sous-module de* E.

1° Si E/E′ est plat, alors $B(\mathfrak{a}, E', E)$ pour tout idéal $\mathfrak{a}$ de A.

2° Si $B(\mathfrak{a}, E, E')$ pour tout idéal $\mathfrak{a}$ de type fini de A et si E est plat, alors E/E′ est plat.

3° Soit $\mathfrak{a}$ un idéal de A, E″ un sous-module de E′ :

— Si $B(\mathfrak{a}, E', E)$ et $B(\mathfrak{a}, E'', E')$, alors $B(\mathfrak{a}, E'', E)$;

— Si $B(\mathfrak{a}, E'', E)$, alors $B(\mathfrak{a}, E'', E')$.

4° Soient $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$ deux idéaux de A, $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{b}$:

— Si $B(\mathfrak{a}, E', E)$ et $B(\mathfrak{b}, E', E)$, alors $B(\mathfrak{b}, E'/\mathfrak{a}E', E/\mathfrak{a}E)$.

5° Soient $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$ deux idéaux de A, $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{b} \cap \operatorname{Ann} E$:

— Si $B(\mathfrak{b}, E', E)$, alors $B(\mathfrak{b}/\mathfrak{a}, E', E)$;

— Si $B(\mathfrak{b}, E'/\mathfrak{a}E', E/\mathfrak{a}E)$, alors $B(\mathfrak{b}/\mathfrak{a}, E'/\mathfrak{a}E', E/\mathfrak{a}E)$.

6° Soient $\mathfrak{a}$ un idéal de A, S une partie multiplicative de A :

— Si $B(\mathfrak{a}, E', E)$, alors $B(\mathfrak{a}, S^{-1}E', S^{-1}E)$ et $B(S^{-1}\mathfrak{a}, S^{-1}E', S^{-1}E)$.

7° Soit $\mathfrak{a}$ un idéal de A, et soient (E_q) et (E'_q) deux familles de A-modules tels que :

$E = \bigoplus E_q$; $E' = \bigoplus E'_q$;

Pour tout q, $E'_q \subset E_q$ et $B(\mathfrak{a}, E'_q, E_q)$.

Alors $B(\mathfrak{a}, E', E)$.

8° L'ensemble $\mathcal{J}$ des idéaux $\mathfrak{a}$ de A tels que $B(\mathfrak{a}, E', E)$ pour E et E′ donnés possède un élément maximal.

THÉORÈME 1. — *Soit* A *un anneau commutatif, à élément unité; soient* $\mathfrak{a}$ *un idéal de* A, E *un* A-*module,* E′ *un sous-module de* E.

— *Si pour tout idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *de* A, $B(\mathfrak{a}_{\mathfrak{m}}, E'_{\mathfrak{m}}, E_{\mathfrak{m}})$, *alors* $B(\mathfrak{a}, E', E)$.

THÉORÈME 2. — *Soit* A *un anneau commutatif, à élément unité; soient* $\mathfrak{a}$ *un idéal de* A, E *un* A*-module libre de rang* q, E′ *un sous-module de* E, *libre et de rang* q', *et* $u : E' \to E$.

Alors les conditions suivantes sont équivalentes :

1° $E'/\mathfrak{a}E' \to E/\mathfrak{a}E$ *est injective.*

2° *Il existe un mineur* d, *d'ordre* q', *de la matrice de* u, *tel que sa classe* $\bar{d}$, *modulo* $\mathfrak{a}$, *ne soit pas diviseur de zéro dans* $A/\mathfrak{a}$.

3° *Il existe un mineur* d, *d'ordre* q', *de la matrice de* u, *tel que* $\mathfrak{a} : Ad = \mathfrak{a}$.

L'équivalence de 1° et de 2° résulte de la condition d'injectivité donnée dans (1).

COROLLAIRE 1. — *Si* A *est nœthérien, les trois conditions du théorème sont équivalentes à la condition :*

4° *Il existe un mineur* d, *d'ordre* q', *de la matrice de* u, *tel que* $\mathfrak{p}_1, \ldots, \mathfrak{p}_i, \ldots, \mathfrak{p}_n$ *étant les idéaux premiers associés à* $\mathfrak{a}$, $d \notin \mathfrak{p}_i$, $1 \leqq i \leqq n$.

COROLLAIRE 2. — *Si* A *est nœthérien, les conditions suivantes sont équivalentes :*

1° *Pour tout idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *de* A, $B(\mathfrak{m}, E', E)$;

2° *Les mineurs d'ordre* q' *de la matrice de* u *engendrent l'idéal* A.

Pour E et E′ donnés, soit $P = \{\mathfrak{p} \in \operatorname{Spec} A / B(\mathfrak{p}, E', E)\}$.

THÉORÈME 3. — *Si* E *et* E′ *sont libres et de type fini,* P *est un ouvert de* Spec A *pour la topologie de Zariski.*

THÉORÈME 4. — *Si* E *et* E′ *sont projectifs et de type fini,* P *est un ouvert de* Spec A *pour la topologie de Zariski.*

En effet, il existe une famille finie (f_i) d'éléments de A, engendrant l'idéal A, et telle que E_{f_i} et E'_{f_i} soient des A_{f_i} modules libres. Posons $X_{f_i} = \{\mathfrak{p} \in \operatorname{Spec} A / f_i \notin \mathfrak{p}\}$; le théorème 3 montre que $X_{f_i} \cap P$ est ouvert dans X_{f_i}. Comme (X_{f_i}) est un recouvrement ouvert de Spec A, la conclusion s'ensuit.

Remarque. — En général, P n'est pas nécessairement ouvert.

Exemple. — Soit k un corps $A = k[x, y]$, $\mathfrak{p} = (x, y)A$, $\mathfrak{q} = yA$, $E = A[x/y]$ et $E' = A$, alors $\mathfrak{p}$ et $\mathfrak{q}$ sont des idéaux premiers de A $\mathfrak{p} \supset \mathfrak{q}$, $\mathfrak{p} \in P$ et $\mathfrak{p} \notin P$.

Soit $Q = \operatorname{Spec} A - P$; on a $\mathfrak{p} \notin \overline{Q}$ et $\mathfrak{p} \in Q$. Donc P n'est pas ouvert.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) BOURBAKI, *Algèbre multilinéaire* (Alg. chap. III, *Act. Sc. Indus.*, n° 1044; Hermann, Paris, 1948, § 7, exerc. 2).

(Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, 34, avenue Carnot, Puy-de-Dôme.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes pseudo-libres et les groupes fondamentaux.* Note (*) de M[lle] **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit G un groupe multiplicatif engendré par un ensemble $A = \{a_\lambda\}$, $\lambda \in \Lambda$, de puissance quelconque, de générateurs, et soit n un entier fixe ≥ 2. Nous disons que le groupe G jouit de la propriété P (mod n) par rapport à l'ensemble des générateurs de A si, quelle que soit la relation $f(a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}) = 1$, où f est une composition finie de certains éléments $a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}$ de A, le degré m de f par rapport à l'ensemble des éléments $a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}$ satisfait la congruence $m \equiv 0 \pmod{n}$. Si le groupe G jouit par rapport à l'ensemble des éléments de A de la propriété P (mod n), l'ordre de tout élément de A est soit infini, soit un multiple de n. Quel que soit l'élément a du groupe G, il existe un entier fixe μ de la suite $0, \ldots, n-1$, tel que toute composition finie d'éléments de A qui représente a est de degré $m \equiv \mu \pmod{n}$ par rapport à l'ensemble des éléments de A. μ est appelé le degré modulo n de a par rapport à l'ensemble des générateurs A. Quels que soient les deux éléments a et b du groupe G, dont le premier est de degré k et le second de degré l modulo n par rapport à l'ensemble des éléments de A, l'élément ab de G, produit de a par b, est de degré m modulo n par rapport à l'ensemble des générateurs A, tel que $k + l \equiv m \pmod{n}$. On peut répartir les éléments de G en n classes d'équivalence, en prenant dans une même classe A_i tous les éléments de G dont le degré modulo n par rapport à l'ensemble des éléments de A est égal à i, $i = 0, 1, \ldots, n-1$. La classe A_1 contient tous les éléments de A et A_i contient a_λ^i quel que soit $\lambda \in \Lambda$. Tous les ensembles A_i sont d'égale puissance. Soient i et j deux indices quelconques de la suite $0, \ldots, n-1$. Appelons produit des deux classes A_i, A_j l'ensemble des éléments de G qui peuvent se mettre sous la forme ab, $a \in \mathrm{A}_i$, $b \in \mathrm{A}_j$. Cette loi de composition des classes A_i est commutative et associative et l'on a $\mathrm{A}_i \mathrm{A}_j = \mathrm{A}_k$, où k est le nombre de la suite $0, \ldots, n-1$, tel que $i + j \equiv k \pmod{n}$. Avec la loi de composition indiquée, les classes A_i forment un groupe abélien $\mathfrak{S}^{(n)}$. Toute classe A_i contient, avec un élément a de G, la classe entière des éléments de G conjugués à a. L'ensemble des éléments de G qui font partie de la classe A_0 est un sous-groupe invariant de G. Tout groupe G qui n'est pas cyclique d'ordre n et qui jouit de la propriété P (mod n) par rapport à l'ensemble des éléments d'un de ses systèmes générateurs A possède au moins un sous-groupe invariant propre.

Les groupes pseudo-libres. — Soit G un groupe multiplicatif engendré par un ensemble $A = \{a_\lambda\}$, $\lambda \in \Lambda$, de générateurs. Nous disons que G est *pseudo-libre* si quelle que soit la relation $f(a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}) = 1$ entre éléments de A, son premier membre est de degré nul par rapport à l'ensemble des éléments de A; une telle relation est dite pseudo-triviale et l'on nomme

système de générateurs pseudo-libres tout système de générateurs d'un groupe pseudo-libre qui ne sont liés que par des relations pseudo-triviales. Tout groupe pseudo-libre jouit de la propriété P (mod n) par rapport à l'ensemble des éléments de tout système A de ses générateurs pseudo-libres, quel que soit $n = 2, 3, \ldots$. Réciproquement, tout groupe multiplicatif G qui jouit de la propriété P (mod n) par rapport à l'ensemble des éléments d'un de ses systèmes générateurs A, quel que soit $n = 2, 3, \ldots$, est pseudo-libre. Tout groupe pseudo-libre possède une infinité de sous-groupes invariants propres. Tout groupe quasi libre, donc aussi tout groupe libre, est pseudo-libre, mais la catégorie des groupes pseudo-libres est plus vaste que celle des groupes quasi libres et comprend une infinité de groupes qui ne sont pas quasi libres. Soit A un système de générateurs pseudo-libres d'un groupe pseudo-libre G. Tout élément de A est d'ordre infini. Tout groupe pseudo-libre est d'ordre infini. Tout élément d'un groupe pseudo-libre possède un degré fixe par rapport à l'ensemble des éléments de tout système de générateurs pseudo-libres de ce groupe.

Les groupes fondamentaux. — Un groupe G est dit *fondamental* s'il possède (au moins) un système de générateurs A irréductible dans ce sens que, quel que soit le sous-ensemble fini A^* de A, il n'existe aucun sous-ensemble B^* de G, de puissance inférieure à celle de A^* et tel que l'ensemble $(A - A^*) \cup B^*$ soit également générateur de G. Tout système irréductible de générateurs d'un groupe fondamental G est appelé une *base* de ce groupe. Si un groupe multiplicatif G possède un ensemble dénombrable de générateurs $A = \{a_1, a_2, \ldots\}$ pour lequel il existe un entier fixe $m \geqq 1$ et une suite croissante de nombres naturels $n_1, n_2, \ldots$, tels que pour toute valeur de $i = 1, 2, \ldots$ il existe m éléments $b_1^i, \ldots, b_m^i$ de G qui engendrent, par composition finie, les n_i éléments $a_1, \ldots, a_{n_i}$ de A, le groupe G n'est pas fondamental et tout système de générateurs de G est réductible.

Quel que soit l'entier $n \geqq 1$, il existe un groupe fondamental pseudo-libre à base d'ordre n. Il existe des groupes fondamentaux pseudo-libres à une infinité dénombrable de générateurs pseudo-libres et il existe également des groupes pseudo-libres non fondamentaux à une infinité dénombrable de générateurs pseudo-libres. Quels que soient les entiers $m \geqq 2$ et $n \geqq 1$, le groupe g_n de transformations des entiers engendré par les n éléments $C_i = (\ldots, -2m^{i-1}, -m^{i-1}, 0, m^{i-1}, 2m^{i-1}, \ldots)$, $i = 1, 2, \ldots$, est pseudo-libre.

Soient a et b deux cycles infinis qui ont une infinité d'éléments communs. Soit $a = (\ldots, a_{-1}, a_0, a_1, \ldots)$, $b = (\ldots, b_{-1}, b_0, b_1, \ldots)$. Si pour toute valeur de l'entier $n \geqq 1$, il existe n éléments consécutifs de a qui sont également consécutifs dans b, dans l'ordre de leurs indices croissants, le groupe G engendré par a et b est pseudo-libre. Soit $\{a_{1+3n}, a_{2+3n}, a_{3n}^i\}$, $n = 0, \pm 1, \ldots$, $i = 1, 2, \ldots$, un ensemble d'éléments distincts de nature quelconque. Le groupe $\mathfrak{A}$ de transformations de l'ensemble de ces éléments, engendré

par les cycles $C_i = (\ldots, a^i_{-3}, a_{-2}, a_{-1}, a^i_0, a_1, a_2, a^i_3, \ldots)$, $i = 1, 2, \ldots$, est pseudo-libre. Il n'est pas fondamental, ne saurait être engendré par un ensemble fini de ses éléments, mais tout système infini de générateurs de $\mathfrak{A}$ est réductible, comme cela découle de la propriété signalée plus haut des groupes à une infinité dénombrable de générateurs et du fait que, quel que soit l'entier $m \geq 2$, le groupe $\mathfrak{A}_m$ engendré par les cycles $C_1, \ldots, C_m$ est à base du second ordre. Si un groupe pseudo-libre G est engendré par un ensemble A de générateurs pseudo-libres, une composition finie d'éléments de A, de degré nul par rapport à l'ensemble de ces éléments, n'est pas forcément égale à 1, cela peut même être un élément d'ordre infini du groupe G. En effet, soit, par exemple, G le groupe pseudo-libre engendré par les deux cycles d'ordre infini

$$C_1 = (\ldots, -7, -6, -5, -3, -2, -1, 1, 2, 3, 5, 6, 7, \ldots),$$
$$C_2 = (\ldots, -7, -6, -4, -3, -2, 0, 1, 2, 4, 5, 6, 8, \ldots),$$

dont le premier permute tous les entiers, excepté les multiples de 4, pris dans l'ordre croissant, et le second permute tous les entiers, excepté deux de la forme $3 + 4t$ ($t = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$), pris également dans l'ordre croissant. Chacun des trois éléments $C_1^3 C_2^{-3}$, $C_1^2 C_2 C_1^{-2} C_2^{-1}$, $C_1 C_2^2 C_1 C_2^{-1} C_1^{-1} C_2^{-2} C_1^{-1} C_2$, de degré nul par rapport à l'ensemble des générateurs pseudo-libres C_1, C_2 de G, est d'ordre infini et se compose, comme on le voit sans peine, de deux cycles d'ordre infini.

(*) Séance du 10 février 1964.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Semi-groupes faiblement continus et interpolation.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, présentée par M. Jean Leray.

Nouveaux cas de commutativité entre procédés d'interpolation. Application à la détermination des espaces intermédiaires entre espaces de fonctions höldériennes et espaces L^p (ou de Lorentz).

1. Préliminaires. — Soit E un espace de Banach et $t \to G(t)$ un semi-groupe fortement continu de générateur infinitésimal A dans E [*cf.* [1]]. L'adjoint $G^\star(t)$ est, dans l'antidual $E^\star$, un semi-groupe faiblement continu (i. e. continu pour la topologie faible d'antidual de E) de générateur infinitésimal « faible » [2] $A^\star$ l'adjoint (non borné) de A; A^m et $A^{\star m}$ sont fermés; $W_E^m = D(A^m)$ et $W_{E^\star}^m = D(A^{\star m})$ sont des espaces de Banach pour la norme du graphe. Nous posons $W_E^0 = E$, $W_{E^\star}^0 = E^\star$ et $W_{E^\star}^{-m} = (W_E^m)^\star$ (m entier $\geqq 0$). Nous posons $W_E^{-1} = (E \times E)/G(A)$, $G(A)$ étant le graphe de A dans E, i. e. $\{(e, Ae);\, e \in D(A)\}$, $e \to (0, e)^\cdot$ [classe d'équivalence du couple $(0, e)$ modulo $G(A)$] est une *injection* de E dans W_E^{-1}; $G(t)$ se prolonge à W_E^{-1} en un semi-groupe fortement continu; A se prolonge en un opérateur linéaire continu de E dans W_E^{-1} qui, considéré comme opérateur non borné dans W_E^{-1} de domaine E, est le générateur infinitésimal du prolongement de $G(t)$. En itérant cette construction on définit par récurrence W_E^{-m} pour m entier $\geqq 0$; on a alors $(W_E^{-m})^\star = W_{E^\star}^m$.

Définition 1. — $B_{E,p}^s = (W_E^m;\, W_E^{-m})_{\theta,p}$ *et* $B_{E^\star,p}^s = (W_{E^\star}^m;\, W_{E^\star}^{-m})_{\theta,p}$ *pour s réel quelconque,* $1 \leqq p \leqq +\infty$, $m = [|s|] + 1$, $s = m(1 - 2\theta)$ [notations de [3]].

2. Théorèmes d'interpolation. — Les méthodes de [4] convenablement modifiées et la définition discrète des espaces de moyennes [4] donnent le

Théorème 1. — *Pour* $m \geqq n$, *m, n de signes quelconques,* $(W_{E^\star}^m;\, W_{E^\star}^n)_{\theta,p}$ *est le sous-espace de* $W_{E^\star}^n$ *formé des* $e^\star$ *tels que la fonction* (semi-continue inférieurement)

$$t \to t^{-(1-\theta)(m-n)-\frac{1}{p}} \| (G^\star(t) - I)^{m-n} e^\star \|_{W_{E^\star}^n}$$

soit dans $L^p(0, +\infty)$; *de plus, il existe un relèvement linéaire continu de* $(W_{E^\star}^m;\, W_{E^\star}^n)_{\theta,p}$ *dans* $\mathcal{W}(p, (m-n)\theta, W_{E^\star}^m;\, p, (m-n)(\theta - 1), W_{E^\star}^n)$. [notations de [4]]. La norme de $(W_{E^\star}^m;\, W_{E^\star}^n)_{\theta,p}$ est équivalente à

$$e^\star \to \| e^\star \|_{W_{E^\star}^n} + \left(\int_0^{+\infty} t^{-(1-\theta)(m-n)p-1} \| (G^\star(t) - I)^{m-n} e^\star \|_{W_{E^\star}^n}^p \, dt \right)^{\frac{1}{p}}$$

Avec les notations de [5], on a :

Théorème 2. — *Pour* $m > \mu > n$,

$$W_{E^\star}^\mu \in \mathcal{K}_\theta(W_{E^\star}^m;\, W_{E^\star}^n), \qquad \textit{avec} \quad \mu = m(1-\theta) + n\theta.$$

(1) et les théorèmes 1 et 2 permettent d'expliciter les espaces $B^s_{E,p}$ et $B^s_{E^*,p}$. L'existence de relèvements lineaires prouvée dans (1) et dans le théorème 1 permet d'étendre le théorème III de (4) : Soient E_0, E_1 deux espaces de Banach contenus avec injections continues dans un e. l. c. séparé $\mathcal{E}$; on suppose que :

(i) $E_0 \cap E_1$ *est dense dans* $E_i (i = 0, 1)$.

(ii) *Il existe un semi-groupe* $t \to G(t)$ *fortement continu dans* $E_0 + E_1$ *dont la restriction* $G_i(t)$ *à* E_i *est fortement continue dans* $E_i (i = 0, 1)$.

Théorème 3. — *Pour* $1 < p_0, p_1 \leq +\infty$, $0 < \theta < 1$, $1/p_\theta = (1-\theta)/p_0 + \theta/p_1$, *on a :*

1° $(B^{s_0}_{E_0^*,p_0}; B^{s_1}_{E_1^*,p_1})_{\theta,p_\theta} = B^{s_\theta}_{(E_0^*;E_1^*)_{\theta,p_\theta},p_\theta}$;

2° $[B^{s_0}_{E_0^*,p_0}; B^{s_1}_{E_1^*,p_1}]_\theta \subset B^{s_\theta}_{[E_0^*;E_1^*]_\theta,p_\theta}$ [notations de (6)];

3° $[B^{s_0}_{E_0^*,p_0}; B^{s_1}_{E_1^*,p_1}]^\theta \supset B^{s_\theta}_{[E_0^*;E_1^*]^\theta,p_\theta}$,

avec $s_\theta = (1-\theta)s_0 + \theta s_1$. *Si, de plus, pour un i,* E_i *est réflexif et* $p_i < +\infty$, *on a identité au point* 2°).

3. Applications. — *a*. On prend $E_i = L^{p_i}(-\infty, +\infty) = L^{p_i}$, $1 < p_i \leq +\infty$, et pour $G(t)$ le groupe des translations; alors, outre les résultats énoncés dans (5), on obtient le théorème 4 ci-dessous en remarquant que, d'après le théorème 1, pour $s_0 > 0$, non entier, $B^{s_0}_{L^\infty,\infty}$ est l'espace C^{s_0} des fonctions dont les dérivées d'ordre $\leq [s_0]$ sont continues et bornées, la dérivée d'ordre $[s_0]$ étant uniformément höldérienne d'exposant $s_0 - [s_0]$ et que $B^s_{L^p,q} = B^s_{p,q}$, $B^s_{L^p,p} = B^s_p$ (5).

Théorème 4. — $(C^{s_0}; B^{s_1}_p)_{\theta,p/\theta} = B^{s_\theta}_{p/\theta}$ *et* $[C^{s_0}; B^{s_1}_{p,q}]_\theta = B^{s_\theta}_{p/\theta,q/\theta}$ *pour* $1 < p$, $q < +\infty$, $s_0 > 0$ *non entier,* s_1 *réel quelconque* $s_\theta = (1-\theta)s_0 + \theta s_1$.

Utilisant le théorème 2, on en déduit (pour s_0, s_1 entiers, $s_0 > 0$) les inclusions $B^{s_\theta}_{p/\theta,1} \subset [C^{s_0}; W^{s_1}_p]_\theta \subset B^{s_\theta}_{p/\theta,\infty}$; d'où, grâce aux théorèmes d'immersion (7) pour les espaces $B^s_{p,\infty}$ le

Théorème 5. — *Soit* π *un opérateur linéaire continu de* : (i) L^{p_0} *dans* C^α *et de* (ii) L^{p_1} *dans* $L^q (q \geq p_1)$; *alors pour* $0 < \theta < 1$, π *est linéaire continu de* L^{p_θ} $(1/p_\theta = (1-\theta)/p_0 + \theta/p_1)$ *dans*

1° C^μ *avec* $\mu = \alpha(1-\theta) - \theta/q$ *pour* $\alpha(1-\theta) > \theta/q$;

2° L^φ *avec* $\varphi(t) = \sum_{k \geq q/\theta} t^k/k!$ *pour* $\alpha(1-\theta) = \theta/q$ [L^φ, espace d'Orlicz (8)];

3° L^r *avec* $1/r = \theta/q - \alpha(1-\theta)$ *pour* $\alpha(1-\theta) < \theta/q$.

b. On prend $E_i = \Lambda_{\sigma_i}$, $0 < \sigma_i \leq 1$, espaces de Lorentz (9) sur $(0, 1)$ et pour $G(t)$ le groupe des translations périodiques, i. e. $G(t) f(x) = \tilde{f}(x+t)$, avec $\tilde{f}(x) = f(x-n)$ pour $n < x \leq n+1$; on obtient entre autres le

Théorème 6. — *Soit* π *un opérateur linéaire continu de* (i) $L^{p_0}(0, 1)$ *dans* $C^\alpha(0, 1)$ *et de* (ii) $L^{p_1}(0, 1)$ *dans* $M_\sigma(0, 1)$ (10) $(1 - \sigma \leq 1/p_1)$, *alors pour* $0 < \theta < 1$, π *opère de* $L^{p_\theta}(0, 1)$ $(1/p_\theta = (1-\theta)/p_0 + \theta/p_1)$ *dans*

1° $C^\mu(0, 1)$, *avec* $\mu = \alpha(1-\theta) - \theta(1-\sigma)$ *pour* $\theta < \alpha/(\alpha + 1 - \sigma)$;

2° $L^{\varphi}(0, 1)$, *avec* $\varphi(t) = e^t - t - 1$ *pour* $\theta = \alpha/(\alpha + 1 - \sigma)$;
3° $L^r(0, 1)$, *avec* $1/r = \theta(1 - \sigma) - \alpha(1 - \theta)$ *pour* $\theta > \alpha/(\alpha + 1 - \sigma)$.

c. On pourrait aussi prendre pour E_i des espaces d'Orlicz.

4. Cas de plusieurs semi-groupes commutatifs. — Indiquons simplement que le théorème 1, le point 2° et l'inclusion « de gauche à droite » dans le point 1° du théorème 3 restent vrais; ceci permet d'étendre les théorèmes 5 et 6 au cas des fonctions définies dans R^n et dans un pavé compact de R^n respectivement. On retrouve ainsi les principaux résultats de ([11]) [*cf.* aussi ([12])].

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) Hille-Phillips, *Functional analysis and semi-groups* (*Amer. Math. Soc.* Coll. Pub., 1957).

([2]) $D(A^*) = \{ e^* \in E^*;\ t^{-1}(G^*(t) - I)e^*$ converge dans E^* faible (vers A^*e^*) lorsque $t \to 0 \}$.

([3]) Peetre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1424.

([4]) Lions et Peetre, *Sur une classe d'espaces d'interpolation*, I. H. E. S., Paris, 1964.

([5]) Grisvard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4900.

([6]) Calderon, *Note de Varsovie*, article détaillé à paraître.

([7]) Il'in, *Trudy Mat. Inst. Steklova*, 53, 1959, p. 128.

([8]) Krasnosel' skii-Ruticku, *Convex functions and Orlicz spaces*, traduction anglaise, Groningen, 1961.

([9]) Lorentz, *Ann. Math.*, 51, n° 1, 1950, p. 37.

([10]) π est de type $(p_1, 1/(1 - \sigma))$ faible, selon Marcinkievicz; *cf.* Zygmund, *Trigonometric Series*, Cambridge, 1959.

([11]) Stampacchia, $\mathcal{L}^{(p,\lambda)}$ *spaces and interpolation* (à paraître).

([12]) Peetre, *On functions spaces defined using the mean oscillation over cubes* (à paraître).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul de solutions élémentaires de l'opérateur de Tricomi-Clairaut à deux variables, auto-adjoint d'ordre* $m \geqq 2$. Note (*) de Mme **Solange Delache**, présentée par M. Jean Leray.

Les notations utilisées sont celles de ([1]).

Soit

$$\boxed{a\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = h\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}\right) + \left[x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{m+1}{2}\right] k\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}\right),}$$

$h(\xi_1, \xi_2)$ et $k(\xi_1, \xi_2)$ sont des polynomes à coefficients constants homogènes de degré m et $m-1$.

On notera $g(\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2).x$ la partie principale de $a(x, \partial/\partial x)$. Les courbes caractéristiques sont les solutions d'une équation de Clairaut : ce sont les droites d'équation

$$g(\theta).x \equiv h(1, \theta) + (x_1 + \theta x_2)\, k(1, \theta) = 0 \qquad (\theta,\ \text{paramètre réel})$$

et leur enveloppe (Γ) courbe algébrique de degré $2(m-1)$ qui constitue avec ses tangentes d'inflexion la frontière du domaine où $a(x, \partial/\partial x)$ est strictement hyperbolique.

Le système caractéristique de la projection s'écrit

$$\frac{d\xi_0}{h(\xi_1, \xi_2)} = \frac{d\xi_1}{\xi_1 k(\xi_1, \xi_2)} = \frac{d\xi_2}{\xi_2 k(\xi_1, \xi_2)} = \frac{2}{m+1}\,\frac{d \log U}{k(\xi_1, \xi_2)} = -dt.$$

On en déduit

$$\xi.x = \frac{1}{k(\eta_1, \eta_2)}\left[\frac{\xi_1}{\eta_1} g(\eta_1, \eta_2).x - g(\eta_1, \eta_2).y\right].$$

1. Calcul de $\mathrm{E}(x, y)$ si $m = 2$. — (Γ) est une parabole d'équation $f(x) = 0$.

Après calcul de la forme différentielle $\varpi/d\xi.x$ sur x, on obtient

$$\boxed{\mathrm{E}(x, y) = \pm \frac{1}{4\pi i} \oint \frac{d\theta}{[g(\theta).y]^{\frac{1}{2}}\,[g(\theta).x]^{\frac{1}{2}}}}$$

(signe + si $x_2 < y_2$ ou $x_2 > y_2$; — dans les deux autres cas).

Proposition 1. — $\mathrm{E}(x, y)$ *est une période d'intégrale elliptique de* 1re *espèce* (en général).

Soient, dans le plan complexe θ, les deux racines réelles distinctes $\alpha_1(y)$, $\alpha_2(y)$ du trinome $g(\theta).y$, les deux racines correspondantes $\alpha_1(x)$, $\alpha_2(x)$ de $g(\theta).x$, h_1 (resp. h_2) un cycle orienté dans le sens direct enlaçant $\alpha_1(x)$ et $\alpha_1(y)$ [resp. $\alpha_2(x)$ et $\alpha_2(y)$]. Alors si $x \in \mathcal{E}^+(y)$, il faut prendre l'intégrale sur le cycle $h = -h_1 + h_2$ et si $x \notin \mathcal{E}^+(y)$, $\mathrm{E}(x, y) = 0$.

Remarque. — Sur la partie de $K^+(y)$ vérifiant $\alpha_1(x) = \alpha_1(y)$ ou $\alpha_2(x) = \alpha_2(y)$, l'intégrale devient de 3e espèce et

$$E(x, y) = \pm [f(x) f(y)]^{-\frac{1}{4}}.$$

En utilisant la réduction de l'intégrale ([2]) et la formule

$$\int_{-1}^{+1} \frac{dv}{(1-v^2)^{\frac{1}{2}}(1-k^2v^2)^{\frac{1}{2}}} = \pi \mathrm{F}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; k^2\right) \quad (^3),$$

on a la

PROPOSITION 2 :

$$\boxed{E(x, y) = \pm [f(x) f(y)]^{-\frac{1}{4}} (1-k) \mathrm{F}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; k^2\right)} \qquad si \quad x \in \mathcal{E}^+(y),$$

$k(x, y) =$ birapport $[\alpha_1(x), \alpha_2(x), \gamma_1(x, y), \gamma_2(x, y)]$;
γ_1, γ_2, points doubles de l'involution déterminée par les couples de points $\alpha_1(x)$, $\alpha_2(x)$ et $\alpha_1(y)$, $\alpha_2(y)$;
$\mathrm{F}(1/2, 1/2, 1; z)$, fonction hypergéométrique.

En posant

$$u = \text{birapport}\,[\alpha_1(x), \alpha_2(y), \alpha_1(y), \alpha_2(x)] = -\frac{4k}{(k-1)^2},$$

on a la

PROPOSITION 3 :

$$\boxed{E(x, y) = \pm [f(x) f(y)]^{-\frac{1}{4}} \mathrm{F}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; u\right)} \qquad si \quad x \in \mathcal{E}^+(y),$$

Soit en montrant que $[f(x) f(y)]^{1/4} E(x, y)$ *est une fonction de u satisfaisant l'équation différentielle adéquate, soit en utilisant les formules de transformation de Kummer* ([4]).

On définit le prolongement analytique de $\mathrm{F}(1/2, 1/2, 1; u)$ pour $|u| > 1$ par les formules de Barnes ([4]).

On obtient ainsi les résultats suivants :

$E(x, y)$ est la fonction analytique de (x, y) définie par la proposition 3, là où $f(x)$ et $f(y) > 0$, $x \notin K(y)$, a une singularité logarithmique sur la partie des caractéristiques vérifiant $\alpha_1(x) = \alpha_2(y)$ ou $\alpha_2(x) = \alpha_2(y)$, a aussi une singularité logarithmique sur la parabole (Γ). Donc la formule trouvée ne permet pas le prolongement analytique à travers (Γ).

N. B. — La formule trouvée est valable pour les opérateurs à coefficients constants ou dans le cas où $h(\xi_1, \xi_2)$ est multiple de $k(\xi_1, \xi_2)$. Alors $u = 0$.

On peut ensuite poser

$$t = 4u(1-u) = 1 - \frac{[f(x, y)]^2}{f(x) f(y)},$$

où $f(x, y)$ est la forme polaire de $f(x)$ supposée homogénéisée et montrer par une formule de transformation ([4]), la

Proposition 4 :

$$\boxed{\mathrm{E}(x, y) = \pm [f(x) f(y)]^{-\frac{1}{4}} \mathrm{F}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 1; t\right)} \qquad si \quad x \in \mathcal{E}^{+}(y), \quad f(x, y) \geqq 0.$$

Cette formule est intéressante, car t est une fonction rationnelle de (x, y), mais a l'inconvénient de ne pas être valable dans tout le domaine où $a(x, \partial/\partial x)$ est strictement hyperbolique.

2. Calcul de $\mathrm{E}(x, y)$ si $m > 2$. — Pour se ramener au calcul d'une intégrale sur un cycle de $\tilde{x}$ d'équation $\xi . x = 0$, on dérive $m - 2$ fois par rapport à x en utilisant les propriétés de la transformation $\mathcal{L}$. On obtient $(x_1 \geqq y_1)$

$$\mathrm{P}_{m-2}\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}\right) \mathrm{E}(x, y) = \pm \frac{1}{4 \pi i} \int_h \mathrm{P}_{m-2}(\xi_1, \xi_2)\, \mathrm{U} \frac{\varpi}{d\xi . x};$$

$$\boxed{\mathrm{P}_{m-2}\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}\right) \mathrm{E}(x, y) = \pm \frac{1}{4 \pi i} \int_h \mathrm{P}_{m-2}(1, \theta) \frac{[g(\theta) . y]^{\frac{m-3}{2}}}{[g(\theta) . x]^{\frac{m-1}{2}}} d\theta.}$$

Soient $\alpha_i(y)$, $\alpha_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$ les m racines réelles distinctes (supposées classées en deux suites croissantes) de $g(\theta) . y$ et $g(\theta) . x$, h_i un cycle du plan complexe θ orienté positivement enlaçant $\alpha_i(x)$ et $\alpha_i(y)$. Alors si $x \in \mathcal{E}^{+}(y)$ est entre les demi-droites caractéristiques D_i, D_{i+1} issues de y, on a

$$h = -h_1 - h_2 - \ldots - h_i + h_{i+1} + \ldots + h_m.$$

A. *Calcul de* $\mathrm{E}(x, y)$ *dans le cas où m est pair.* — On peut intégrer $m - 2$ fois par rapport à x sans difficulté. On obtient, modulo un polynome Q_{m-3} de x de degré $m - 3$ à coefficients fonctions de y :

$$\boxed{\mathrm{E}(x, y) = \pm \frac{\mathrm{K}_m}{4 \pi i} \int_h \frac{[g(\theta) . y]^{\frac{m-3}{2}} [g(\theta) . x]^{\frac{m-3}{2}}}{[k(1, \theta)]^{m-2}} d\theta,}$$

$$\mathrm{K}_m = \frac{(-1)^{\frac{m-1}{2}} 2^{m-2}}{(m-3)^2 (m-5)^2 \ldots 1^2}.$$

L'intégrale obtenue est une intégrale hyperelliptique de 3e espèce. [On suppose que $k[1, \theta]$ ne divise aucun des polynomes $g(\theta) . x$ et $g(\theta) . y$. Sinon l'opérateur se décompose.]

La somme de ses périodes polaires est nulle. Le résidu de la forme différentielle à l'infini est nul. La définition du cycle h pour $x \notin \mathcal{E}^{+}(y)$ montre que $\mathrm{E}(x, y) = \mathrm{Q}_{m-3} = 0$. D'où

PROPOSITION 5. — $E(x, y)$ est la période d'intégrale hyperelliptique de 3e espèce écrite ci-dessus.

B. *Calcul de* $E(x, y)$ *dans le cas où* m *est impair.* — Après $(m-3)/2$ intégrations par rapport à x, on obtient modulo un polynome $Q_{m-5/2}(x)$:

$$P_{\frac{m-1}{2}}\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}\right) E(x, y) = \pm \frac{H_m}{4\pi i}\int_h \frac{[g(\theta).y]^{\frac{m-3}{2}} P_{\frac{m-1}{2}}(1, \theta)}{[g(\theta).x][k(1, \theta)]^{\frac{m-3}{2}}}\, d\theta,$$

$$H_m = \frac{(-2)^{\frac{m-3}{2}}}{(m-3)(m-5)\ldots 2}.$$

Soit $R(\theta)$ la fraction rationnelle à intégrer.

$$R(\theta) = \frac{S(\theta)}{[k(1, \theta)]^{\frac{m-3}{2}}} + \frac{T(\theta)}{g(\theta).x} \qquad (S, T, \text{ polynomes de } \theta).$$

Si $x \notin \mathcal{E}^+(y)$, h sépare les racines de $g(\theta).x$ de celles de $k[1, \theta]$, chaque fraction rationnelle ayant un résidu nul à l'infini, l'intégrale est nulle. Donc $Q_{m-5/2} = 0$.

En calculant les résidus aux m racines de $g(\theta).x$ de $R(\theta)$ et en intégrant $(m-1)/2$ fois par rapport à x, on obtient ensuite

$$E(x, y) = \pm \frac{K_m}{2}\left[\sum_{j=i+1}^{m} - \sum_{j=1}^{i}\right]\int_{\alpha_j(y)}^{\alpha_j(x)} \frac{[g(\theta).y]^{\frac{m-3}{2}}[g(\theta).x]^{\frac{m-3}{2}}}{[k(1, \theta)]^{m-2}}\, d\theta,$$

x entre D_i et D_{i+1}

$$K_m = \frac{2^{m-3} \times (-1)^{\frac{m-1}{2}}}{(m-3)^2 (m-5)^2 \ldots 2^2}.$$

On a choisi à chaque intégration les constantes nulles, car on sait que toutes les dérivées par rapport à x d'ordre $\leqq m-3$ de $E(x, y)$ doivent s'annuler pour $x = y$.

Les formules trouvées montrent que $E(x, y)$ est une fonction analytique de (x, y) sauf si $x \in K(y)$. De plus, toutes les dérivées d'ordre $\leqq m-3$ de $E(x, y)$ sont continues sur les caractéristiques.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) J. LERAY, *Bull. Soc. math. France*, 90, 1962, fasc. 1.

(2) G. VALIRON, *Théorie des fonctions*, I, Masson, Paris, 1955, p. 201-202.

(3) E. T. WHITTAKER et G. N. WATSON, *A course of Modern Analysis*, Cambridge, University Press, 1958, p. 499.

(4) BATEMAN, Manuscript Project; *Higher Transcendental Functions*, I, Mc Graw-Hill Book Company, 1953 [p. 110, form. (1) et (5); p. 109, form. (7) et (8)].

(Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

THÉORIE DE LA MESURE. — *Sur l'intégration dans les groupes de Whitehead gradués.* Note (*) de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. Jean Leray.

Définition d'une suite de mesures abstraites non triviales, μ_n sur la tribu des ensembles boréliens d'un groupe de Whitehead gradué (*voir* la définition, p. 3) G, telle que $\mu_n(G_k) = 0$ pour $\dim(G_k) < n$. Nous appliquerons plus tard ces mesures à l'étude de la topologie des groupes c. w. [*voir* (5)].

Lemme 1. — *Soient* E *un espace topologique paracompact et* X *un espace de Fréchet. Quels que soient l'ensemble* A *fermé dans* E, *et la fonction continue* f *de* A *dans* X, *il existe un prolongement* g *de* f *à l'espace tout entier* E, *qui est une application continue de* E *dans* X.

Démonstration. — Soient $\mathfrak{f}(A, X)$ et $\mathfrak{f}(E, X)$ les espaces vectoriels des fonctions continues de A dans X et de E dans X respectivement, munis des structures uniformes de la convergence uniforme sur A et E respectivement. Soit $k^* : \mathfrak{f}(E, X) \to \mathfrak{f}(A, X)$ la transformation linéaire continue induite par l'injection $k : A \to E$. $k^*(\mathfrak{f}(E, X))$ est dense dans $\mathfrak{f}(A, X)$. En effet, soit $\mathcal{V} = (V_i)_{i \geq 1}$ un système fondamental de voisinages dénombrables de o tel que $V_i \subset X$ soit convexe, symétrique, fermé et tel que $V_j \subset V_i$ pour $j \geq i$. Soit $\mathfrak{U}_n$ un recouvrement ouvert localement fini de E tel que pour $u \in \mathfrak{U}_n = \{u_n^j\}$, avec $u \cap A \neq 0$ et $\alpha, \beta \in f(u \cap A)$ nous ayons $\alpha - \beta \in V_n$ (comme A est fermé, il n'est pas difficile de voir qu'un tel recouvrement existe toujours). Soit (h_n^j) une partition continue de l'unité subordonnée au recouvrement $\mathfrak{U}_n$. Choisissons une suite de vecteurs α_n^j, $j \in J_n$, comme suit : Si $u_n^j \cap A \neq \emptyset$, soit $\alpha_n^j = f(x)$ pour un $x \in u_n^j \cap A$, si $u_n^j \cap A = \emptyset$, posons $\alpha_n^j = 0$. La série $\sum_{j \in J_n} h_n^j(x)\, \alpha_n^j$ définit une fonction continue $g(x)$ de E dans X telle que sa restriction à A satisfasse

$$f(x) - g(x) = \sum_{j \in J_n} h_n^j(x)\,(f(x) - \alpha_n^j) \in V_n.$$

Ce qui démontre que $k^*(\mathfrak{f}(E, X)$ est dense dans $\mathfrak{f}(A, X)$.

Maintenant démontrons que $k^*(\mathfrak{f}(E, X))$ est fermé dans $\mathfrak{f}(A, X)$. En effet, par le théorème du graphe fermé, $k^*(\mathfrak{f}(E, X))$ est isomorphe à $\mathfrak{f}(E, X)/(k^*)^{-1}(0)$, qui est comple [(1), 3, n° 1, propos. 4], donc $k^*(\mathfrak{f}(E, X))$ est complet et donc fermé dans $\mathfrak{f}(A, X)$.

C. Q. F. D.

Le théorème du graphe fermé donne que l'image par k^* d'un sous-ensemble ouvert dans $\mathfrak{f}(E, X)$ est un sous-ensemble ouvert dans $\mathfrak{f}(A, X)$ et alors nous avons le

Corollaire. — *Soient* E *un espace topologique paracompact,* X *un espace de Fréchet,* $A \subset X$ *un ensemble fermé. Supposons les espaces fonc-*

tionnels des fonctions continues $\mathfrak{f}(E, X)$ *et* $\mathfrak{f}(A, X)$ *munis des structures uniformes de la convergence uniforme sur* E *et* A *respectivement. Si* k^* : $\mathfrak{f}(E, X) \to \mathfrak{f}(A, X)$ *est l'application canonique de* $\mathfrak{f}(E, X)$ *sur* $\mathfrak{f}(A, X)$ *et si* $B \subset \mathfrak{f}(E, X)$ *contient un* G_δ *partout dense, (un* G_δ *est un sous-ensemble qui est une intersection dénombrable d'ouverts), alors* $k^*(B) \subset \mathfrak{f}(A, X)$ *contient un* G_δ *partout dense.*

Soit (X_n) un recouvrement d'un ensemble X par une suite croissante de sous-ensembles X_n de X; on se donne sur chaque X_n une topologie telle que l'application identique de X_n dans X_{n+1} soit une homéomorphie. Alors X, muni de la topologie la plus fine rendant continue chaque injection canonique d'un X_n dans X est appelé limite inductive stricte des X_n. Nous disons qu'une limite inductive stricte d'espaces topologiques compacts métrisables $X = \bigcup_{n \geq 0} X_n$ est *une mosaïque de Whitehead* si X_n est de dimension finie pour chaque $n \geq 0$.

Proposition 1. — *Soit* X *une mosaïque de Whitehead d'ensembles compacts métrisables* X_i $(i \geq 1)$, *tels que* $\dim (X_i) \leq n_i$, *alors il existe une structure topologique,* $\mathfrak{M}$, *sur* X *moins fine que la structure topologique initiale et il existe une distance* ρ *compatible avec* $\mathfrak{M}$ *telle que la* $m^{\text{ième}}$ *mesure de Hausdorff associée à* ρ *soit* 0 *sur* X_i *pour* $m > n_i$ *(m, un nombre réel).*

Démonstration. — Soit $\mathcal{H}$ un espace hilbertien réel de dimension infinie. Au moyen des techniques classiques [(1), p. 106], on démontre qu'il existe un G_δ, K_i, dense dans $\mathfrak{f}_i = \mathfrak{f}(X_i, \mathcal{H})$ tel que si $f \in K_i$, f est un homéomorphisme de X_i dans $\mathcal{H}$ et $\overline{f(X_i)}$ est de $m^{\text{ième}}$ mesure 0 pour $m > n_i$. Si nous posons $\Pi_n^m = \Pi_{n+1} \circ \ldots \circ \Pi_m : \mathfrak{f}_m \to \mathfrak{f}_n$, où $\Pi_j : \mathfrak{f}_j \to \mathfrak{f}_{j-1}$ est l'application canonique, la propriété de Baire donne l'existence d'un élément $h \in \mathfrak{f}(X, \mathcal{H}) = \varinjlim \mathfrak{f}_m$ (en appliquant le lemme 1) tel que $h_m = \Pi^m(h)$: $X_m \to \mathcal{H}$, où Π^m est l'application canonique de $\varinjlim \mathfrak{f}_m$ dans $\mathfrak{f}_m$, soit un homéomorphisme avec la propriété que $\overline{h_m(X_m)}$ est de $k^{\text{ième}}$ mesure 0 pour $\dim (X_m) < k$.

C. Q. F. D.

Définition. — Un groupe topologique sera appelé un groupe de Whitehead si l'espace topologique sous-jacent est une mosaïque de Whitehead. On appellera un groupe de Whitehead *gradué* si pour tout entiers p, q, $X_p . X_q \subset X_{p+q}$ et si $x \in X_n$ implique $x^{-1} \in X_n$.

Pour la suite supposons que G soit un groupe de Whitehead et que d soit une distance sur G satisfaisant aux conditions de la proposition 1. Fixons un entier $m > 0$ et soit $\{V_n\}$, $n \geq 0$ le système fondamental d'entourages sur G caractérisés par $(x, y) \in V_n$ si et seulement si $d(x, y) \leq 2^{-n}$ et soit U_n le plus petit sous-ensemble de $G \times G$ contenant V_n tel que si $(x, y) \in U_n$ et $z \in G_{2m}$, alors $(zx, zy) \in U_n$.

LEMME 2. — *Si* G *est gradué, alors* $\{U_n\}$, $n \geq 0$ *forment un système fondamental d'une structure uniforme séparée moins fine que la structure uniforme métrique* $\mathcal{M}$.

La compacité de G_n, $n \geq 0$, donne sous les hypothèses du lemme 3 les

COROLLAIRE 1. — *Si* $f : (G, \mathcal{M}) \to (G, \mathcal{U})$ *est la fonction uniformément continue induite par l'identité sur* G, *alors sa restriction à* G_n, $n \geq 0$, *est un homéomorphisme (de fait, un isomorphisme des structures uniformes induites sur* G_n *par* $\mathcal{M}$ *et* $\mathcal{U}$).
et

COROLLAIRE 2. — *Soient* T_1 *la topologie sur* G *induite par* $\mathcal{U}$ *et* T_2 *la topologie initiale sur* G; *les boréliens de* G *sont les mêmes pour les topologies* T_1, T_2 *(plus, généralement, si* X *est la limite inductive stricte des* X_n *compacts et métrisables, alors les boréliens de* X *ne changent pas lorsqu'on remplace la topologie de* X *par une autre séparée et moins fine).*

Si l'on pose $g(x, y) = 0$ pour $(x, y) \in U_n$ pour tout n; $g(x, y) = 2^{-k}$ si $(x, y) \in U_n$ pour tout $n \leq k$, mais $(x, y) \notin U_{k+1}$; et $g(x, y) = 1$ si $(x, y) \notin U_1$; soit $i(x, y) = \inf\left(\sum_{i=0}^{p-1} g(z_i, z_{i+1})\right)$, la borne inférieure étant prise sur l'ensemble de toutes les suites finies $(Z_i)_{0 \leq i \leq p}$ (p arbitraire) telles que $z_0 = x$ et $z_p = y$. $i(x, y)$ est une distance telle que pour $z \in G_{2m}$ on a $i(zx, zy) = i(x, y)$.

Soit $\delta(x, y)$ la distance définie par V_n de la même manière qu'on a défini $i(x, y)$ ci-dessus, où en place de g nous employons d. Nous avons $i(x, y) \leq \delta(x, y)$, ce qui implique :

LEMME 3. — *Soient* G *un groupe de Whitehead gradué,* m_n *la* $n^{\text{ième}}$ *mesure de Hausdorff associée à* $i(x, y)$ *et* ν_n *la* $n^{\text{ième}}$ *mesure de Hausdorff associée à* δ, *si* $A \subset G$ *est un ensemble borélien, alors* $m_n(A) \leq \nu_n(A)$; *de plus, si* $A \subset G_m$ *et* $a \in G$ *tel que* $aA \subset G_m$, *alors* $m_n(aA) = m_n(A)$.

THÉORÈME. — *Si* G *est un groupe de Whitehead gradué tel que* $\dim(G_i) = n_i$, *alors il existe une suite de mesures abstraites invariantes à gauche, non triviales (c'est-à-dire il existe un ensemble borélien de mesure finie non nulle),* M_i, *définie sur la tribu des ensembles boréliens telle que :*

(i) $M_j(G_k) = 0$ pour $n_k < j$;

(ii) $M_j(G_k) > 0$ *pour* $n_k \geq j$.

Soit M_i une extension invariante à gauche de $m_{n_i} | (G_i)$ [(3), théorème 5, p. 228).

COROLLAIRE. — *Si* K *est un groupe simplicial localement fini* (4), *alors* $X = |K|$, *réalisation géométrique de* K, *est un groupe de Whitehead gradué*

admettant une suite de mesures abstraites, m_n, invariantes à gauche sur la tribu des ensembles boréliens tels que :

(i) $m_n(X^{(k)}) = 0$ *pour* $k < n$;

(ii) *s'il existe un élément* $x \in K_n$ *non dégénéré, alors il existe un sous-ensemble borélien* $A \subset X^{(n)}$ *de mesure finie non nulle.*

Remarque. — Si μ_n est la $n^{\text{ième}}$ mesure de Hausdorff définie par la distance d, on peut démontrer le résultat suivant :

Si $A \subset G$ est un ensemble borélien $2^n \mu_n(A) \geq \nu_n(A)$.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) N. Bourbaki, *Topologie générale*, chap. 9 (nouvelle édition).

(2) J. C. Oxtoby, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 60, 1946, p. 215.

(3) W. Hurewicz et H. Wallman, *Dimension Theory*, Princeton University Press, 1948.

(4) J. Leslie, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2854.

(5) J. W. Milnor, *The Geometric Realization of a Semi-Simplicial Complex*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Extension des théorèmes de Liapounoff et de Chetayev relatifs à la stabilité.* Note (*) de M. **René Hayart**, transmise par M. Henri Villat.

Le théorème de Liapounoff est étendu au cas que j'appelle stabilité pratique (α, β, T). Celui de Chetayev relatif à l'instabilité est également étendu, en diminuant certaines exigences de l'énoncé initial [(1), (2)].

On considère l'équation différentielle matricielle

$$\frac{dx}{dt} = X(x, t), \tag{1}$$

où x est une matrice $n \times 1$ et t un scalaire. Ces quantités sont supposées réelles.

Le domaine $\|x\| \leqq a$, $0 \leqq t \leqq T$, a et T positifs donnés, sera désigné par Ω. On suppose que X y satisfait à des conditions assurant l'existence et l'unicité de la solution pour toute donnée initiale $(x_0, t_0) \in \Omega$. On suppose de plus que

$$X(0, t) = 0, \qquad 0 \leqq t \leqq T \tag{2}$$

de sorte que l'unique solution partant de $x = 0$ à t_0, $0 \leqq t_0 \leqq T$, est $x(t) = 0$ pour $t_0 \leqq t \leqq T$.

Si pour $(x, t) \in \Omega$, la fonction $V(x, t)$ est différentiable et satisfait à

$$V(x, t) \geqq 0, \qquad V(0, t) = 0,$$

on dit que V est de signe constant positif dans Ω.

Si de plus il existe $W(x)$, continue pour $\|x\| \leqq a$, telle que

$$\begin{cases} V(x, t) \geqq W(x) > 0 & \text{pour } x \neq 0, \\ V(0, t) = W(0) = 0, \end{cases} \tag{3}$$

on dit alors que V est définie positive dans Ω.

A V on associe dans Ω,

$$V'(x, t) = \frac{\partial V}{\partial t} + \text{grad}\, V.X, \tag{4}$$

où grad V est considéré comme un vecteur ligne.

Si V est définie positive et si $-V'$ est de signe constant dans Ω, V est dite une fonction de Liapounoff de (1).

La stabilité pratique (α, β, T) est relative au cas où l'on ne peut pas garantir $\|x_0\| < \alpha$ et où l'on n'exige $\|x\| \leqq \beta$ que pour $t \in [0, T]$ avec $\alpha < \beta$. D'une façon précise la stabilité pratique (α, β, T) suppose la possibilité de choisir $\lambda \in [\alpha; \beta]$, tel que

$$\|x_0\| \leqq \lambda \quad \text{à } t = 0 \quad \Rightarrow \quad \|x(t)\| \leqq \beta \quad \text{pour } t \in [0, T].$$

THÉORÈME. — *Si* (1) *possède une fonction de Liapounoff dans* Ω *telle que, pour* λ *convenablement choisi dans* $[\alpha, \beta[$, *on ait*

$$\text{(5)} \qquad \underset{\|x\| \leq \lambda}{\text{borne sup}}\, V(x_0 o) < \underset{\|x\| = \beta}{\text{borne inf de}}\, W(x)$$

alors $x(t) = o$ *est solution de* (1) *possédant la stabilité* (α, β, T).

Preuve. — Posons

$$\omega \underset{\|x\| = \beta}{\text{borne inf}}\, W(x)$$

Quel que soit x_0 tel que $\|x_0\| \leq \lambda$ on a, d'après (5) :

$$V(x_0, o) = V_0 < \omega.$$

Par ailleurs, on a, d'après (4) et — V′ étant de signe constant positif,

$$V(x(t), t) = V = V_0 + \int_0^t V' dt \Rightarrow V \leq V_0$$

cela tant que $(x, t) \in \Omega$.

Les deux inégalités précédentes et (3) entraînent

$$W \leq V \leq V_0 < \omega.$$

Ainsi $x(t)$ parti de x_0 à $t = o$, $\|x_0\| \leq \lambda < \beta$, ne peut atteindre $\|x\| = \beta$ pour $t \in [o, T]$, ce qui établit le théorème.

Dans ce qui suit, aucune confusion n'étant à craindre, Ω sera relatif à $\|x\| \leq a$ et $t \geq o$.

THÉORÈME DE CHETAYEV GÉNÉRALISÉ. — *S'il existe une fonction différentiable* $V(x, t)$ *et* $\Omega_1 \subset \Omega$ *tels qu'en posant* $C\Omega_1 = \Omega - \Omega_1$ *on ait :*

I. $(x, t) \in \Omega_1 \Rightarrow o < V(x_0, t) < L$, *L fixe;*
II. $(x, t) \in \Omega_1 \Rightarrow o < W'(x) \leq V'(x, t)$;

$W'(x)$ *étant une fonction continue dans* $\|x\| \leq a$, $W'(o) = o$:

III. $(x, t) \in \overline{\Omega}_1 \cap \overline{C\Omega_1} \Rightarrow V(x, t) = o$;
IV. $(o, t) \in \overline{\Omega}_1$;

alors $x(t) = o$ *est solution instable de* (1).

Preuve. — Choisissons $\varepsilon \in]o, a[$, s'il y a stabilité il existe $\eta \in]o, \varepsilon]$ tel que

$$\|x_0\| \leq \eta \text{ à } t = o \Rightarrow \|x(t)\| \leq \varepsilon \text{ à } t \geq o.$$

L'hypothèse IV permet de fixer $\eta_1 \in]o, \eta]$ et de choisir x_0 dans $\|x_0\| \leq \eta_1$ tel que

$$(x_0, o) \in \Omega_1 \Rightarrow V_0 = V(x_0, o) > o,$$

d'après I.

Soit θ la borne inférieure des $t > 0$, tels que $(x(t), t) \in \overline{C\Omega_1}$. On ne peut pas avoir $\theta = 0$ car cela entraînerait l'existence d'une suite $t_n \to +0$ quand $n \to +\infty$, telle que

$$(x(t_n), t_n) \in C\Omega_1, \qquad x_n \to x_0, \qquad (x_0, 0) \in \overline{C\Omega_1},$$

or

$$(x_0, 0) \in \Omega_1 \subset \overline{\Omega_1}$$

donc, d'après III :

$$(x_0, 0) \in \overline{\Omega_1} \cap \overline{C\Omega_1} \Rightarrow V(x_0, 0) = 0,$$

ce qui est contraire à l'hypothèse $V(x_0, 0) > 0$.

Ainsi $\theta > 0$. Montrons que θ ne peut pas être fini. S'il l'était on pourrait trouver deux suites t'_n et t''_n tendant vers θ avec $x(t'_n)$ et $x(t''_n)$ tendant vers $x(\theta)$, telles que

$$t'_n > \theta \Rightarrow x(t'_n), t'_n \in C\Omega_1 \qquad \text{et} \qquad x(\theta), \theta \in \overline{C\Omega_1},$$

$$t''_n < \theta \Rightarrow x(t''_n), t''_n \in \Omega_1 \qquad \text{et} \qquad x(\theta), \theta \in \overline{\Omega_1},$$

de sorte que

$$x(\theta), \theta \in \overline{\Omega_1} \cap \overline{C\Omega_1} \Rightarrow V(x(\theta), \theta) = 0,$$

mais pour $0 \leqq t < \theta$, $(x(t), t) \in \Omega_1$ et l'hypothèse II entraîne

$$V(x(\theta), \theta) \geqq V(x(t), t) \geqq V_0 > 0,$$

d'où une contradiction.

Soit $\omega_T \subset \Omega_1$ tel que $0 \leqq t \leqq T$,

$$V(x, t) \geqq V_0 > 0.$$

Considérons $(x_n, t_n) \in \omega_T$ avec $x_n \to x$, $t_n \to t \in [0, T]$, $(x, t) \in \overline{\Omega}_1$, ce qui entraîne

$$V(x_n, t_n) \geqq V_0, \qquad V(x_n, t_n) \to V(x, t) \geqq V_0.$$

Si l'on suppose que

$$(x, t) \in C\Omega_1 \subset \overline{C\Omega_1},$$

cela entraîne

$$(x, t) \in \overline{\Omega_1} \cap \overline{C\Omega_1}, \qquad \text{donc } V(x, t) = 0$$

Cette contradiction prouve que $(x, t) \in \Omega_1$ et d'après l'inégalité précédente, $(x, t) \in \omega_T$, c'est-à-dire que ω_T est fermé, ω_T étant borné est compact.

Ainsi, d'après II,

$$(x, t) \in \omega_T \Rightarrow 0 < m_T = \text{borne inf } W' \leqq W'.$$

L'ensemble des m_T, pour $T \geqq 0$, admet une borne inférieure $m \geqq 0$. Montrons que $m \neq 0$. Dans le cas contraire, il existerait une suite $x_n \to x'$ telle que

$$W'(x_n) > 0, \qquad W'(x') = 0, \qquad V(x_n, t) \geqq V_0 > 0, \qquad V(x', t) \geqq V_0 > 0$$

entraînant

$$(x', t) \in C\Omega_1 \subset \overline{C\Omega}_1, \qquad (x_n, t) \in \omega_\Gamma \subset \Omega_1, \qquad (x', t) \in \overline{\Omega}_1$$

et

$$(x' t) \in \overline{\Omega}_1 \cap \overline{C\Omega}_1 \quad \Rightarrow \quad V(x', t) = 0.$$

Cette contradiction implique $m \neq 0$.

L'inégalité

$$0 < m \leq W' \leq V'(x, t)$$

et II entraînent

$$V(x(t), t) \geq V_0 + mt.$$

Ainsi $V(x, t)$ peut devenir arbitrairement grand, ce qui est en contradiction avec I et l'hypothèse de stabilité de la solution $x = 0$ est inacceptable.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) N. G. CHETAYEV, *The stability of motion*, Pergamon Press, 1961, p. 14 et 27.

(2) M. ROSEAU, *Cours sur la théorie de la stabilité*, Université de Lille, 1961-1962, fasc. I, p. 77 et 80.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les formes différentielles extérieures liées aux surfaces.* Note (*) de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

Nous reprenons plusieurs points de la théorie élémentaire des surfaces à l'aide de certaines formes différentielles vectorielles et en faisant usage de déterminants « extérieurs » dans lesquels les produits, considérés comme extérieurs, sont effectués dans un ordre déterminé, celui des lignes par exemple.

1. Indiquons brièvement les notations : La surface est supposée définie par une représentation paramétrique régulière $M(u, v)$, les dérivées étant continues jusqu'au troisième ordre. La normale unitaire N est donnée par

$$M'_u \wedge M'_v = \| M'_u \wedge M'_v \| N = HN.$$

La courbure normale, la courbure géodésique, la torsion géodésique sont ainsi définies :

$$\frac{d^2 M}{ds^2} = \frac{n}{R}, \qquad \theta = (n, N), \qquad \rho_n = \frac{1}{R_n} = \frac{\cos\theta}{R}, \qquad \rho_g = \frac{\sin\theta}{R}, \qquad \tau_g = \frac{1}{T} + \frac{d\theta}{ds}.$$

Les formes fondamentales

$$\Phi_1 = ds^2 = E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2 \qquad \text{et} \qquad \Phi_2 = N\,d^2M = \frac{D}{H}du^2 + 2\frac{D'}{H}du\,dv + \frac{D''}{H}dv^2$$

ont pour discriminants Δ_1, Δ_2, et pour discriminant mixte Δ_{12}, tels que

$$\Delta_1 = H^2 = EG - F^2, \qquad H^2\Delta_2 = DD'' - D'^2, \qquad 2H\Delta_{12} = ED'' - 2FD' + GD.$$

Nous leur associons les formes différentielles λ, μ, ω définies par

$$H\lambda = D\,du + D'\,dv, \qquad H\mu = D'\,du + D''\,dv, \qquad \omega = (E'_v - F'_u)\,du + (F'_v - G'_u)\,dv.$$

2. Les courbures principales ρ_1 et ρ_2 sont racines de l'équation

$$\Delta_1\rho^2 - 2\Delta_{12}\rho + \Delta_2 = 0.$$

La différentielle de la normale unitaire est donnée par le déterminant vectoriel

$$\begin{vmatrix} E & F & M'_u \\ F & G & M'_v \\ \lambda & \mu & -dN \end{vmatrix} = 0.$$

De là résultent les formules

$$\Delta_1\,dN^2 - 2\Delta_{12}\Phi_2 + \Delta_2\Phi_1 = 0, \qquad \left(\frac{dN}{ds}\right)^2 = (\rho_1 + \rho_2)\,\rho_n - \rho_1\rho_2,$$

et aussi cette relation, qui contient la formule d'Enneper,

$$\tau_g^2 = (\rho_n - \rho_1)(\rho_2 - \rho_n).$$

En employant l'angle φ que fait dM avec une droite du plan tangent, on est conduit à des résultats qui complètent le théorème de Meusnier et une formule de Laguerre : Les expressions

$$\rho_n, \quad \tau_g, \quad \frac{d\rho_n}{ds} - 2\rho_g\tau_g, \qquad \frac{d\tau_g}{ds} + \rho_g(2\rho_n - \rho_1 - \rho_2)$$

ont respectivement la même valeur pour toutes les courbes de la surface tangente en M, et l'on a

$$\tau_g = \frac{1}{2}\frac{\partial\rho_n}{\partial\varphi}, \qquad \frac{d\tau_g}{ds} + \rho_g(2\rho_n - \rho_1 - \rho_2) = \frac{1}{3}\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{d\rho_n}{ds} - 2\rho_g\tau_g\right).$$

3. On peut exprimer la courbure totale à l'aide d'éléments dérivant directement de M'_u, M'_v, sous la forme d'un seul déterminant extérieur lié à Φ_1 ; et l'on peut opérer de même pour les différentielles extérieures $d\lambda$ et $d\mu$, à partir de Φ_2. On obtient ainsi les déterminants extérieurs

$$4\mathrm{H}^4\rho_1\rho_2\, du \wedge dv = \begin{vmatrix} \mathrm{E} & \mathrm{F} & d\mathrm{E} \\ \mathrm{F} & \mathrm{G} & d\mathrm{F} - \omega \\ d\mathrm{F} + \omega & d\mathrm{G} & 2\,d\omega \end{vmatrix},$$

$$\begin{vmatrix} \mathrm{E} & \mathrm{F} & d\mathrm{E} \\ \mathrm{F} & \mathrm{G} & d\mathrm{F} - \omega \\ \lambda & \mu & 2\,d\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathrm{E} & \mathrm{F} & d\mathrm{F} + \omega \\ \mathrm{F} & \mathrm{G} & d\mathrm{G} \\ \lambda & \mu & 2\,d\mu \end{vmatrix} = 0.$$

La première égalité exprime le théorème de Gauss; les deux autres sont, avec nos notations, les formules de Codazzi.

4. Introduisons, en même temps que dM, les formes différentielles vectorielles

$$\widehat{d\mathrm{M}} = \mathrm{N} \wedge d\mathrm{M}, \qquad \overline{d\mathrm{M}} = d\mathrm{N} \wedge \mathrm{N} = \rho_n\,\widehat{d\mathrm{M}} - \tau_g\, d\mathrm{M},$$

la première directement perpendiculaire à dM dans le plan tangent, la seconde « directement » conjuguée de dM. Cela permet d'écrire courbures et torsions sous forme de produits scalaires

$$\rho_n\, ds^2 = -\, d\mathrm{N}.d\mathrm{M}, \qquad \tau_g\, ds^2 = -\, d\mathrm{N}.\widehat{d\mathrm{M}}, \qquad \rho_g\tau_g\, ds^3 = -\, d\mathrm{N}.d^2\mathrm{M}.$$

L'opération $\overline{d\mathrm{M}}$ donne cette propriété : sur deux lignes conjuguées quelconques en M, la somme des *rayons* de courbure normale est constante $(\mathrm{R}_n + \overline{\mathrm{R}}_n = \mathrm{R}_1 + \mathrm{R}_2)$, sauf toutefois pour les lignes asymptotiques. L'opération itérée $\overline{\overline{d\mathrm{M}}} = -\,\rho_1\rho_2\, d\mathrm{M}$ a pour résultat les formules suivantes, V désignant l'angle des directions conjuguées :

$$\rho_n\overline{\rho}_n = \rho_1\rho_2 \sin^2\mathrm{V}, \qquad \tau_g\overline{\tau}_g = -\,\rho_1\rho_2\cos^2\mathrm{V}, \qquad \rho_n\overline{\rho}_n - \tau_g\overline{\tau}_g = \rho_1\rho_2;$$

les deux dernières égalités contiennent la formule d'Enneper.

Enfin les différentielles extérieures $d(\overline{d\mathrm{M}})$ et $d(\widehat{d\mathrm{M}})$ conduisent à des intégrales vectorielles où figurent la courbure totale et, ce qui est plus

rare, la courbure moyenne

$$\int_C \overline{dM} = -2\iint_\Sigma \rho_1\rho_2 \,N\, d\sigma, \qquad \int_C \widehat{dM} = -\iint_\Sigma (\rho_1+\rho_2)\, N\, d\sigma,$$

où C désigne une courbe simple fermée délimitant une portion Σ de la surface.

(*) Séance du 15 juin 1964.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Tenseur de structure d'une variété presque quaternionienne.* Note (*) de M. **Edmond Bonan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note fait suite à trois Notes antérieures (1) : on définit le tenseur de structure d'une variété presque quaternionienne. On introduit deux connexions presque hermitiennes quaternioniennes : la seconde est celle qui est canonique au sens de D. Bernard, la première est essentielle dans l'étude des transformations des variétés presque hermitiennes quaternioniennes « compactes ».

1. Tenseur de structure d'une variété presque quaternionienne. — *a.* Soit V_m $(m = 4n)$, une variété presque quaternionienne; soient $\mathcal{I}$, $\mathcal{J}$ et $\mathcal{K} = \mathcal{I}\mathcal{J}$ les tenseurs presque quaternioniens $(\mathcal{I}^2 = \mathcal{J}^2 = -\mathcal{E};\ \mathcal{I}\mathcal{J} + \mathcal{J}\mathcal{I} = \mathcal{O}$: ces opérateurs définissent quatre projecteurs $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}'$, $\mathfrak{S}''$, $\mathfrak{S}'''$ deux à deux orthogonaux, de somme l'identité.

Posons $B = \mathbf{R}^m \otimes (\mathbf{R}^m)^*$. $\mathfrak{S}(B)$ s'identifie à l'algèbre de Lie $\underline{G}$ du groupe $G = GL(n, \mathbf{H})$, réalisé comme groupe structural de l'espace fibré principal $E^a(V_m)$ des repères adaptés réels à la structure presque quaternionienne. Or $\mathfrak{S}'(B)$, par exemple, est invariant par ad (G) : car de

$$\left[\gamma' \in \mathfrak{S}'(B) \iff \overset{-1}{\mathcal{I}}\gamma'\mathcal{I} = -\overset{-1}{\mathcal{J}}\gamma'\mathcal{J} = \gamma'\right] \quad \text{et} \quad \left[g \in G \Rightarrow \overset{-1}{\mathcal{I}} g \mathcal{I} = \overset{-1}{\mathcal{J}} g \mathcal{J} = g\right],$$

on déduit

$$\overset{-1}{\mathcal{I}} g\gamma' g^{-1}\mathcal{I} = -\overset{-1}{\mathcal{J}} g\gamma' g^{-1}\mathcal{J} = g\gamma' g^{-1} \iff g\gamma' g^{-1} \in \mathfrak{S}'(B).$$

Par suite, le sous-espace $\mathbf{\Gamma} = \mathfrak{S}'(B) \oplus \mathfrak{S}''(B) \oplus \mathfrak{S}'''(B)$ est un supplémentaire de $\underline{G} = \mathfrak{S}(B)$, invariant par **G**.

Nous poserons, en vue d'utiliser les résultats de D. Bernard (2),

$$N_B = B \otimes (\mathbf{R}^m)^*; \quad N_G = \underline{G} \otimes (\mathbf{R}^m)^*; \quad P = \mathbf{R}^m \otimes \overset{2}{\Lambda}(\mathbf{R}^m)^*; \quad \mathfrak{a} : N_B \to N_G;$$
$$A = \mathfrak{a} \,|\, N_G; \quad V_G = A(N_G); \quad W = \mathfrak{a}[\Gamma \otimes (\mathbf{R}^m)^*].$$

On peut montrer que W est un supplémentaire de V_G dans P. D'après ce qui précède, W est invariant par $\mathcal{R}(G)$, où $\mathcal{R}$ est la représentation de G dans P : $\mathcal{R}(l) = l \otimes \overset{2}{\Lambda} l^{-1}$, $l \in GL(m, R)$.

Nous pouvons appliquer le théorème III.6.2 [p. 91 de (2)].

D'autre part, le système définissant $\overset{-1}{A}(o)$:

$$t^l_{jk} - t^l_{kj} = o; \qquad 4\,\mathfrak{S}\,t^l_{jk} = t^l_{jk} - \mathcal{I}^l_a t^a_{bk} \mathcal{I}^b_j - \mathcal{J}^l_a t^a_{bk} \mathcal{J}^b_j - \mathcal{K}^l_a t^a_{bk} \mathcal{K}^b_j = o$$

n'admet que la solution $t = o$: A est donc injective et, d'après le corollaire III.6.1 [p. 94 de (2)] :

Théorème 1. — *Sur une variété presque quaternionienne le tenseur de torsion d'une connexion presque quaternionienne est somme de deux tenseurs à valeurs dans* W *et* V_G *: le* premier *ne dépend pas de la connexion et s'identifie*

au tenseur de structure. Le second *peut être choisi arbitrairement, il détermine biunivoquement la connexion presque quaternionienne.*

b. A la structure presque complexe $\mathcal{J}$ de V_m, nous pouvons associer un projecteur $\tilde{\mathcal{J}}$, défini pour tout champ d'applications $u_x : T_x \times T_x \rightarrow T_x$ par

$$4(\tilde{\mathcal{J}} u)(X, Y) = u(X, Y) + \mathcal{J} u(\mathcal{J} X, Y) + \mathcal{J} u(X, \mathcal{J} Y) - u(\mathcal{J} X, \mathcal{J} Y),$$

où X, Y sont deux champs de vecteurs. Étant donnée une connexion presque complexe de torsion Σ définie par

$$\Sigma(X, Y) = i(X) \nabla Y - i(Y) \nabla X - [X, Y],$$

il vient aisément

$$4(\tilde{\mathcal{J}} \Sigma)(X, Y) = [\mathcal{J} X, \mathcal{J} Y] - [X, Y] - \mathcal{J}[\mathcal{J} X, Y] - \mathcal{J}[X, \mathcal{J} Y] = 4[\mathcal{J}, \mathcal{J}](X, Y).$$

Procédons de même pour $\mathfrak{J}$ et $\mathcal{K}$: l'opérateur $(\tilde{\mathcal{J}} + \tilde{\mathfrak{J}} + \tilde{\mathcal{K}})$ est de carré 3/2 $(\tilde{\mathcal{J}} + \tilde{\mathfrak{J}} + \tilde{\mathcal{K}})$ et, par suite,

$$\pi = \frac{2}{3}(\tilde{\mathcal{J}} + \tilde{\mathfrak{J}} + \tilde{\mathcal{K}})$$

est un projecteur tel que $\pi V_G = 0$ et $\pi W = W$. Ainsi, si Σ est la torsion d'une connexion presque quaternionienne, d'après le théorème 1,

$$\pi \Sigma = \Sigma_{\mathbf{W}} = T.$$

Théorème 2. — *Le tenseur de structure d'une variété presque quaternionienne est*

$$T = \frac{2}{3}([\mathcal{J}, \mathcal{J}] + [\mathfrak{J}, \mathfrak{J}] + [\mathcal{K}, \mathcal{K}]).$$

D'après le théorème 1, il existe une connexion presque quaternionienne unique de torsion T [5].

2. Les deux connexions presque hermitiennes quaternioniennes canoniques. — *a.* Considérons sur la variété V_m, une connexion linéaire arbitraire π : à cette connexion, se trouve associée une connexion euclidienne $\Phi\pi$

$$(\Phi \pi)_\alpha^\beta = \pi_\alpha^\beta + \frac{1}{2} g^{\beta\rho} \nabla g_{\rho\alpha}.$$

Lemme 1. — *Toute connexion linéaire induit une connexion euclidienne. Pour que la connexion linéaire soit naturellement associée à la connexion euclidienne qu'elle induit, il faut et il suffit que la différentielle absolue du tenseur métrique dans la connexion envisagée s'annule.*

b. Soit maintenant $V_m (m = 4n)$ une variété presque hermitienne quaternionienne : le tenseur métrique g étant permutable avec $\mathcal{J}$ et $\mathfrak{J}$, on en déduit que les projecteurs Φ et $\mathfrak{S}$ (resp. $\mathfrak{S}'$, $\mathfrak{S}''$, $\mathfrak{S}'''$) commutent.

Lemme 2. — *Toute connexion enclidienne (resp. presque quaternionienne) induit une connexion presque hermitienne quaternionienne.*

En particulier, soit γ (resp. ω) la connexion riémannienne (resp. presque quaternionienne canonique), nous définissons les connexions presque hermitiennes quaternioniennes suivantes :

$\alpha = \mathcal{S}\gamma$ ou première connexion canonique de Lichnerowicz;

$\beta = \Phi\omega$ ou deuxième connexion canonique.

3. Importance de la seconde connexion. — Reprenons les notations du paragraphe 1 et posons, de plus,

$$S_p(n) = GL(n, \mathbf{H}) \cap O(m) = S; \qquad N_S = \underline{S} \otimes (\mathbf{R}^m)^*; \qquad V_S = A(N_S).$$

$\underline{S}$ est l'ensemble des matrices antisymétriques de $\underline{G}$; $\underline{S}$ possède donc, relativement à $\underline{G}$, un supplémentaire : c'est l'ensemble $\mathbf{Y}$ des matrices symétriques de $\underline{G}$, invariant par S; en effet,

$$\begin{aligned}(y \in Y \Leftrightarrow y \in \underline{G} \text{ et } {}^t y = y) \quad &\text{et} \quad (s \in S \Rightarrow {}^t s = s^{-1}) \\ \Rightarrow s y s^{-1} \in \underline{G} \quad &\text{et} \quad {}^t(s y s^{-1}) = s\,{}^t y\, s^{-1} = s y s^{-1}.\end{aligned}$$

Le sous-espace $Y \oplus \mathbf{\Gamma}$ est donc un suplémentaire dans $B = R^m \otimes (R^m)^*$ de $\underline{S}$, également invariant par S. D'autre part, puisque A est injective

$$A(N_S) \cap A(Y \otimes (\mathbf{R}^m)^*) = 0; \qquad U = A(Y \otimes (\mathbf{R}^m)^*)$$

et V_S admet le supplémentaire $W \oplus U$ invariant par $\mathcal{R}(S)$.

Théorème 3. — *Sur une variété presque hermitienne quaternionienne, le tenseur de torsion d'une connexion presque hermitienne quaternionienne est somme de trois tenseurs à valeurs dans* W, U, V_S : *le* premier *est* T. *Le* second, *ne dépend pas, non plus, de la connexion; sa somme avec* T *est le tenseur de structure de la* Sp (n)*-structure. Le* troisième *enfin, peut être choisi arbitrairement : il détermine biunivoquement la connexion.*

La connexion β étant donnée par $\beta = \omega + (1/2)\, g^{-1} \nabla g$, la partie $\Sigma_{V_G} = \Sigma_U + \Sigma_{V_S}$ de sa torsion ne peut provenir que du terme additionnel $(1/2)\, g^{-1}\nabla g$ que nous savons appartenir au sous-espace $Y \otimes (R^m)^*$, donc en vertu de l'injectivité de A, $\Sigma_{V_S} = 0$. Ainsi :

Théorème 4. — *Le tenseur de structure d'une variété presque hermitienne quaternionienne s'identifie à la torsion de la deuxième connexion.*

4. Importance de la première connexion [4]. — Soit $V_m (m = 4n)$ une variété presque hermitienne quaternionienne *compacte*; désignons par D la différentiation absolue dans la connexion riemannienne γ; la première connexion est définie par

$$\alpha = \mathcal{S}\gamma = \gamma - \frac{1}{4}(\mathcal{I} D \mathcal{I} + \mathcal{J} D \mathcal{J} + \mathcal{K} D \mathcal{K}).$$

Soit ξ une 1-forme de V_m définissant une transformation infinitésimale (t.i.) qui laisse invariant le projecteur $\mathcal{S}$; dans ces conditions, $\mathcal{L}(\xi)$ permute avec $\mathcal{S}$ et, par suite, $\mathcal{L}(\xi)\,\alpha = \mathcal{S}\mathcal{L}(\xi)\,\gamma$.

Si la t. i. définie par ξ laisse en outre invariante la connexion α

$$(1) \qquad \mathfrak{S}\,\mathcal{L}(\xi)\,\gamma = 0$$

$$\Rightarrow [\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]^i_{jk} - \mathcal{I}^i_a \mathcal{I}^b_j [\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]^a_{bk} - \mathcal{J}^i_a \mathcal{J}^b_j [\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]^a_{bk} - \mathcal{K}^i_a \mathcal{K}^b_j [\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]^a_{bk} = 0.$$

Pour la connexion riemannienne γ,

$$[\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]^i_{jk} = D_k D_j \xi^i + \xi^r R^i_{j,rk}.$$

Par contraction dans (1) de i et j, il vient $4d\delta\xi = 0$.

A l'aide du tenseur métrique, contractons j et k : les quatre termes intervenant dans (1) étant des tenseurs, nous pouvons les évaluer séparément : le second terme, rapporté à un repère adapté à la structure presque hermitienne définie par $\mathcal{I}$ et g [(3), p. 231] fournit

$$g^{jk}\left(\overset{-1}{\mathcal{I}}\,[\mathcal{L}(\xi)\,\gamma]\,\mathcal{I}\right)^{\alpha}_{jk} = \sum_{\lambda=1}^{n} (D_{\lambda^*} D_\lambda \xi^\alpha - D_\lambda D_{\lambda^*} \xi^\alpha + \xi^r R^\alpha{}_{\lambda,r\lambda^*} - \xi^r R^\alpha{}_{\lambda^*,r\lambda}) = 0,$$

puisque

$$(D_{\lambda^*} D_\lambda - D_\lambda D_{\lambda^*})\,\xi^\alpha = \xi^r R^\alpha{}_{r,\lambda^*\lambda};\; R^\alpha{}_{r,\lambda^*\lambda} + R^\alpha{}_{\lambda,r\lambda^*} + R^\alpha{}_{\lambda^*,\lambda r} = 0.$$

Ainsi, les trois derniers termes de (1) contractés, s'annulent; par suite,

$$D^j D_j \xi^i + \xi^r R^i_r = 0.$$

De cette condition et de $d\delta\xi = 0$, on déduit [(4), p. 130] que ξ définit une isométrie infinitésimale : nous énoncerons :

Théorème 5. — Étant donnée une variété presque hermitienne quaternionienne compacte V_{4n}, le plus grand groupe connexe de transformations de V_{4n} affines pour la première connexion et qui préservent la structure presque quaternionienne, coïncide avec le plus grand groupe connexe d'automorphismes de la structure presque hermitienne quaternionienne de V_{4n}.

Remarquons, enfin, qu'une transformation qui est une homothétie pour la métrique et qui laisse invariante la structure presque quaternionienne est une transformation affine pour les deux connexions introduites [(4), p. 74].

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 792, 1696 et 1988.
(2) D. Bernard, *Thèse*, Paris, 1960.
(3) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*.
(4) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*.
(5) M. Obata, *J. Math. Soc. Japan*, 9, 1957, p. 406.

(*Institut Henri Poincaré*,
11, *rue Pierre-Curie Paris*, 5e.),

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un espace homogène admette une connexion linéaire invariante* [1]. Note (*) de M. **Nguyen-Van-Hai**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Soit $V_n = G/H$ un espace homogène où G est un groupe de Lie connexe, effectif et où H, le groupe d'isotropie en un point x_0 de V_n, est supposé connexe.

Nous désignerons par p la projection canonique de G sur G/H, par p' son application tangente, par $\mathcal{F}$ l'algèbre des fonctions $\mathcal{C}^\infty$ à valeurs réelles sur V_n, par $\mathfrak{X}$, le $\mathcal{F}$-module de tous les champs de vecteurs $\mathcal{C}^\infty$ de V_n et par T_{x_0} l'espace vectoriel tangent à V_n en $x_0 = pe$; e étant l'élément-unité de G. L'algèbre de Lie de G (resp. H) sera notée G (resp. H). Nous rappelons que G opère sur V_n d'une manière transitive et analytique suivant la relation

$$g \in G, \qquad K_g \circ p = p \circ L_g \quad [\textit{voir}\ (^3),\ \text{p. } 36]$$

Si $\lambda \in G$, λ définit sur G un champ de vecteurs invariant à droite Z^d_λ avec la valeur au point $e : (Z^d_\lambda)_e = \lambda$. Si μ est un autre élément de G, le crochet $[Z^d_\lambda, Z^d_\mu]$ est le crochet des deux champs de G invariants à droite définis par λ et μ et, par suite, $[Z^d_\lambda, Z^d_\mu]_e = -[\lambda, \mu]$. Les champs invariants à droite de G sont projetables sur V_n et puisque G est supposé effectif, il existe un isomorphisme $\psi : \lambda \to Z_\lambda$ de l'algèbre de Lie G de G sur celle des champs de Killing Z_λ de V_n; le champ de Killing Z_λ correspond au champ Z^d_λ invariant à droite de G défini par $\lambda \in G$. On a

$$(Z_\lambda)_{x_0} = p'(Z^d_\lambda)_e = p'\lambda \qquad (\lambda \in G).$$

On peut définir sur l'espace homogène $V_n = G/H$ une connexion linéaire Γ par une loi de dérivation $D \in \mathrm{Hom}_{\mathcal{F}}(\mathfrak{X}, \mathrm{Hom}_{\mathbf{R}}(\mathfrak{X}, \mathfrak{X}))$ dans le $\mathcal{F}$-module $\mathfrak{X}$, **R** étant le corps des réels, telle que, à chaque $X \in \mathfrak{X}$, l'élément $D_X \in \mathrm{Hom}_{\mathbf{R}}(\mathfrak{X}, \mathfrak{X})$ vérifie les relations suivantes [*voir* (2)]

$$f, f' \in \mathcal{F}, \quad X, Y \in \mathfrak{X}, \quad D_{fX+f'Y} = fD_X + f'D_Y \qquad \text{et} \qquad D_X(fY) = fD_XY + (Xf)Y;$$

D sera appelée la dérivation covariante relative à Γ.

Si Z_λ, Z_μ sont deux champs de Killing de V_n, l'élément $(D_{Z_\lambda}Z_\mu)_{x_0}$ de l'espace tangent T_{x_0} en $x_0 = pe$ est linéaire en λ et en μ. On est conduit à poser

$$(D_{Z_\lambda}Z_\mu)_{x_0} = \beta(\lambda, \mu),$$

où β est une application bilinéaire de $G \times G$ dans T_{x_0}. Cependant, si $\lambda \in H$, alors

$$(Z_\lambda)_{x_0} = p'(Z^d_\lambda)_e = p'\lambda = 0 \qquad \text{et} \qquad (D_{Z_\lambda}Z_\mu)_{x_0} = (D_{p'\lambda}Z_\mu)_{x_0} = 0.$$

Il en résulte que β est plutôt une application bilinéaire de $G/H \times G$ dans T_{x_0}.

On écrit donc

$$\lambda, \mu \in G, \quad (D_{Z_\lambda} Z_\mu)_{x_0} = (D_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} = \beta(p'\lambda, \mu).$$

Nous associons à β une application linéaire γ de G dans l'espace E des endomorphismes de T_{x_0} définie par la relation

$$\lambda, \mu \in G, \quad \gamma(\mu)(p'\lambda) = \beta(p'\lambda, \mu),$$

ce qui donne

(1) $$(D_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} = \gamma(\mu)(p'\lambda), \quad \lambda, \mu \in G.$$

Cette relation associe à chaque dérivation covariante D relative à une connexion linéaire Γ une application linéaire γ de G dans E.

M. A. Lichnerowicz a introduit [*voir* ([3]), p. 28] une connexion linéaire $\overline{\Gamma}$ dite connexion associée à la connexion linéaire Γ, telle que si $\overline{D}$ désigne la dérivation covariante relative à $\overline{\Gamma}$, on ait la formule

$$X, Y \in \mathcal{X}, \quad \mathcal{L}(X) Y = [X, Y] = D_X Y - \overline{D}_Y X,$$

$\mathcal{L}(X)$ étant la dérivation de Lie par rapport à X. Nous pouvons donc écrire au point $x_0 = pe$:

$$\lambda, \mu \in G, \quad -p'[\lambda, \mu] = (D_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} - (\overline{D}_{p'\mu} Z_\lambda)_{x_0},$$

ou, en désignant par $\overline{\gamma}$ l'application linéaire de G dans E associée à $\overline{D}$,

(2) $$\lambda, \mu \in G, \quad p'[\mu, \lambda] = \gamma(\mu)(p'\lambda) - \overline{\gamma}(\lambda)(p'\mu).$$

Si l'on y remplace $\lambda \in G$ (resp. μ) par un élément $\sigma \in H$, on obtient

(3) $$\sigma \in H, \quad \overline{\gamma}(\sigma) = \rho(\sigma) \quad [\text{resp.} : \gamma(\sigma) = \rho(\sigma)],$$

où ρ désigne la représentation linéaire de H dans T_{x_0} satisfaisant à $\rho(\sigma)p' = p' \operatorname{ad}(\sigma)$ pour tout $\sigma \in H$, ce qui exprime que la restriction à H des applications γ associées aux connexions linéaires Γ de $V_n = G/H$ par (1) coïncide avec la représentation ρ de H dans T_{x_0}.

Supposons qu'on se donne sur $V_n = G/H$ une connexion linéaire Γ qui est invariante par le groupe G. Il s'ensuit que la connexion linéaire associée $\overline{\Gamma}$ est invariante aussi par G [*voir* ([3]), p. 31]. Nous avons donc pour tout champ de Killing Z_μ de V_n

(4) $$g \in G, \quad \lambda, \mu \in G, \quad K'_g(\overline{D}_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} = (\overline{D}_{K'_g p'\lambda} Z_{\operatorname{Ad}(g)\mu})_{gx_0}.$$

Si h est un élément quelconque de H et si, par abus de notation, le même ρ désigne la représentation linéaire du groupe H dans T_{x_0}, l'élément K'_h du groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}$ en x_0 sera désigné par $\rho(h)$ et la relation (4) donne

(5) $$h \in H, \quad \mu \in G, \quad \rho(h) \circ \overline{\gamma}(\mu) \circ \rho(h^{-1}) = \overline{\gamma}(\operatorname{Ad}(h)\mu).$$

En passant aux applications dérivées, on obtient la relation équivalente

(6) $$\sigma \in H, \quad \mu \in G, \quad [\rho(\sigma), \overline{\gamma}(\mu)] = \overline{\gamma}([\sigma, \mu]).$$

La connexion linéaire Γ étant invariante par G d'après les hypothèses, l'application linéaire γ qui lui est associée vérifie aussi la relation (6) :

$$\sigma \in H, \quad \mu \in G, \qquad [\rho(\sigma), \gamma(\mu)] = \gamma([\sigma, \mu]).$$

Nous résumons tous les résultats précédents qui sont bien connus dans la

Proposition 1. — *Soit* $V_n = G/H$ *un espace homogène où* G *est un groupe de Lie connexe, effectif et où* H *le groupe d'isotropie au point* $x_0 = pe$ *de* V_n *est supposé connexe. Si* V_n *admet une connexion linéaire* Γ *définie par la dérivation covariante* D *et invariante par* G, *alors on peut trouver une application linéaire* $\bar{\gamma}$ *de l'algèbre de Lie* G *de* G *dans l'espace* E *des endomorphismes de* T_{x_0} *telle que les relations suivantes soient vérifiées :*

(A) $$\lambda, \mu \in G, \qquad (D_{p'\lambda} Z_\mu)_{x_0} - \bar{\gamma}(\lambda)(p'\mu) = p'[\mu, \lambda]$$

et

(B) $$\sigma \in H, \quad \mu \in G, \qquad [\rho(\sigma), \bar{\gamma}(\mu)] = \bar{\gamma}([\sigma, \mu]).$$

Nous nous proposons d'établir la réciproque suivante :

Proposition 2. — *Soit* D *la dérivation covariante relative à une connexion linéaire* Γ *donnée sur un espace homogène* $V_n = G/H$ (G connexe, effectif et H connexe). *La connexion linéaire* Γ *donnée est invariante par le groupe* G, *s'il existe une application linéaire* $\bar{\gamma}$ *de l'algèbre de Lie* G *de* G *dans l'espace* E *des endomorphismes de* T_{x_0} *telle que les deux relations* (A) *et* (B) *soient vérifiées.*

Preuve. — Soit γ l'application linéaire de G dans E associée à la connexion linéaire Γ donnée sur V_n. D'après les hypothèses, il existe une application linéaire $\bar{\gamma}$ de G dans E telle que

(A') $$\lambda, \mu \in G, \qquad p'[\lambda, \mu] = \gamma(\lambda)(p'\mu) - \bar{\gamma}(\mu)(p'\lambda)$$

et

(B') $$h \in H, \quad \mu \in G, \qquad \rho(h) \circ \bar{\gamma}(\mu) \circ \rho(h^{-1}) = \bar{\gamma}(\mathrm{Ad}(h)\mu).$$

A partir de cette application $\bar{\gamma}$, nous définissons une loi de dérivation $\bar{\nabla}$ en posant

(C) $$g \in G, \quad \lambda, \mu \in G, \qquad X = K'_g p'\lambda, \qquad \bar{\nabla}_X Z_\mu = K'_g \bar{\gamma}(\mathrm{Ad}(g^{-1})\mu)(p'\lambda).$$

Au moyen des formules suivantes :

$$f, k \in \mathcal{F}, \quad X, Y \in \mathcal{X}, \qquad [fX, kY] = fk[X, Y] + f(Xk)Y - k(Yf)X;$$

$f \in \mathcal{F}$, $X \in \mathcal{X}$, $x \in V_n$, pour toute transformation différentiable Φ de V_n :

$$(\Phi^* f)(x) = f(\Phi^{-1}(x)), \qquad (\Phi'_* X)_x = \Phi'_{\Phi^{-1}(x)} X_{\Phi^{-1}(x)} \qquad \text{et} \qquad (\Phi'_* X)(\Phi^* f) = \Phi^*(Xf),$$

on vérifie aisément, en tenant compte des relations (A') et (B'), que :

1° l'expression $\bar{\nabla}_X Z_\mu$ ne dépend que de la valeur du champ de vecteurs X en chaque point de V_n, et

2° si Y est un champ de vecteurs de V_n défini dans un voisinage $U(x_0)$ de x_0 par $K'_g Y_{x_0} = Y_{gx_0}$ et si on le rapporte à une base donnée $\{Z_{\mu_i}\}$ de n champs

de Killing linéairement indépendants, alors $\overline{\nabla}_X Y = K'_h \overline{\nabla}_{\overline{K}_h^{-1} X} (\overline{K}_h^{-1} Y)$, quel que soit $h \in H$ et l'on en déduit que :

$$\text{pour tout } g \in G, \quad \overline{\nabla}_X Y = K'_g \overline{\nabla}_{\overline{K}_g^{-1} X} (\overline{K}_g^{-1} Y).$$

Ces vérifications étant faites, la relation de définition (C) permet de voir que la loi de dérivation $\overline{\nabla}$ définit une connexion linéaire $\overline{\Gamma}$ invariante par G. D'après (A), $\overline{\Gamma}$ ainsi définie est la connexion associée à la connexion linéaire Γ donnée. Il en résulte que Γ est invariante par G et la proposition 2 est prouvée. Dans le cas où la torsion de la connexion linéaire Γ est nulle, $\Gamma = \overline{\Gamma}$ et l'on obtient la proposition suivante :

Proposition 3. — *Pour qu'un espace homogène* $V_n = G/H$ (G connexe, effectif et H connexe) *admette une connexion linéaire à torsion nulle invariante par* G, *il faut et il suffit qu'il existe une application linéaire* γ *de* G *dans l'espace* E *des endomorphismes de* T_{x_0} *satisfaisant à*

$$(A_1) \qquad \lambda, \mu \in G, \quad p'[\mu, \lambda] = \gamma(\mu)(p'\lambda) - \gamma(\lambda)(p'\mu),$$

$$(B) \qquad \sigma \in H, \quad \mu \in G, \quad [\rho(\sigma), \gamma(\mu)] = \gamma([\sigma, \mu]).$$

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Les résultats de cette Note ont été obtenus à la suite d'entretiens avec M. le Professeur J. L. Koszul, à Grenoble.

(2) J. L. Koszul, *Lectures on fibre bundles and differential geometry*, Bombay, 1960.

(3) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur les manœuvres rythmiques dans les chambres d'équilibre ordinaires.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Tarlochan Goel.**

Cette étude a pour but de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de l'amplitude des oscillations engendrées dans une chambre d'équilibre par des manœuvres rythmiques en tenant compte des variations de la hauteur de chute.

Les manœuvres rythmiques réalisées par une succession d'ouverture et de fermeture complètes alternées, intervenant dans les conditions les plus défavorables, constituent les manœuvres les plus dangereuses pour les chambres d'équilibre. Leur étude permet donc de déterminer les dimensions maximales qu'il faudrait donner à une chambre d'équilibre si l'on voulait la protéger contre toutes les fausses manœuvres possibles *a priori.*

Sur un modèle réduit de chambre d'équilibre à section constante, sans étranglement, nous avons déterminé les cotes maximales et minimales atteintes par le plan d'eau au cours de manœuvres rythmiques. Ces cotes ont été déterminées pour diverses valeurs du débit Q_0 de régime permanent et de la perte de charge correspondante P_0 dans la galerie d'amenée.

Par ailleurs, nous avons effectué les études graphiques correspondantes à l'aide de la méthode de MM. Bouvard et Molbert [1].

Les oscillations que nous avons obtenues sur notre installation ayant une amplitude non négligeable vis-à-vis de la hauteur de chute, nous avons dû tenir compte dans l'étude graphique de l'influence de ce facteur.

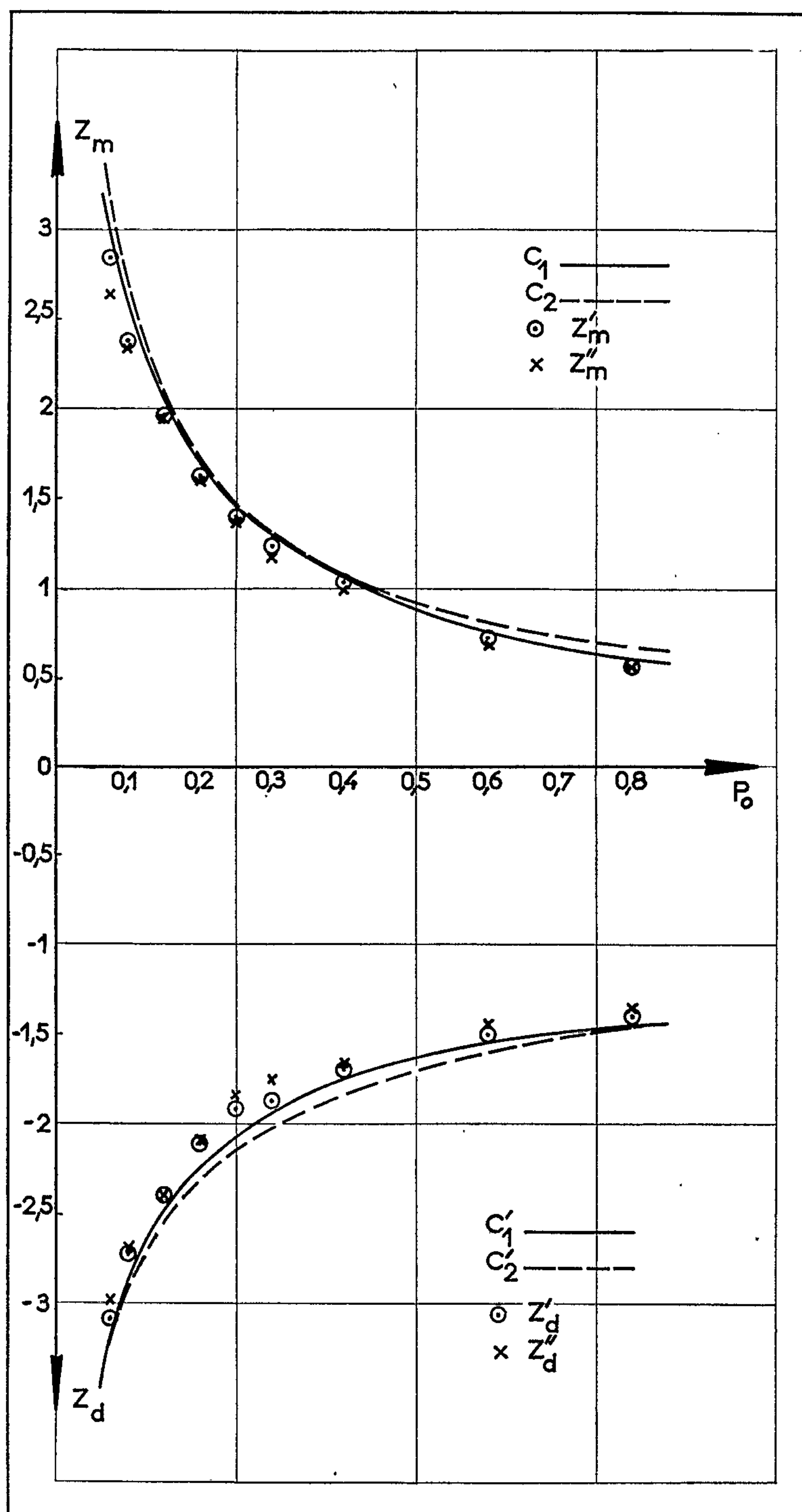
Par souci de généralisation, les résultats sont présentés en valeurs relatives. Le tableau donne pour diverses valeurs de la perte de charge en valeur relative, $p_0 = P_0/Z_*$, en même temps que la hauteur de chute nette en valeurs relatives, $h_0 = H_0/Z_*$, les valeurs relatives maximales de l'amplitude de la montée et de la descente du plan d'eau dans la chambre d'équilibre comptées à partir du niveau statique et obtenues de différentes façons :

— z'_m, z'_d par constructions graphiques en tenant compte de l'influence des variations de la hauteur de chute;

— z''_m, z''_d par mesures sur le modèle réduit.

Z^* (m)........	0,212	0,282	0,212	0,282	0,352	0,424	0,282	0,424	0,564
p_0............	0,075	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,60	0,80
$h_0 = h_b - p_0$....	9,90	7,40	9,83	7,30	5,75	4,70	7,10	4,40	2,95
z'_m............	2,84	2,37	1,96	1,62	1,40	1,24	1,04	0,73	0,57
z''_m............	2,64	2,34	1,95	1,60	1,37	1,18	1,00	0,705	0,57
z'_d............	−3,08	−2,72	−2,40	−2,10	−1,91	−1,87	−1,70	−1,50	−1,40
z''_d............	−2,98	−2,69	−2,40	−2,09	−1,84	−1,75	−1,67	−1,44	−1,35

On constate que les écarts entre les valeurs expérimentales et graphiques correspondantes sont très modérés.



Par ailleurs, nous avons déterminé graphiquement les amplitudes d'oscillations z_m et z_d en valeur relative sans tenir compte des variations

de la hauteur de chute. Ceci revient à négliger la valeur de l'amplitude des oscillations du plan d'eau vis-à-vis de la hauteur de chute, ce qui correspond au cas des hautes chutes. Nous avons tracé les courbes donnant z_m et z_d en fonction de p_0 (courbe C_1 pour z_m et C'_1 pour z_d) (*fig.* 1).

Sur cette même figure sont reportées les valeurs de z'_m, z'_d, z''_m, z''_d et sont tracées deux courbes C_2 et C'_2 d'équations respectives

$$z_m = \frac{0,58}{p_0^{\frac{2}{3}}} \quad \text{(courbe } C_2\text{)},$$

$$z_d = \frac{1,35}{p_0^{\frac{1}{3}}} \quad \text{(courbe } C'_2\text{)}.$$

On constate que l'influence de la hauteur de chute est relativement faible. De plus, les courbes C_1 et C_2 d'une part, C'_1 et C'_2 d'autre part, sont très voisines. On peut donc avec une approximation convenable calculer l'amplitude des oscillations à l'aide des deux formules ci-dessus, les écarts étant d'ailleurs dans le sens de la sécurité.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) *Houille blanche*, août-septembre 1950.

MÉCANIQUE. — *Sur les principes d'extremum en Mécanique classique.* Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les principes d'extremum occupent une place spéciale en physique comme une expression de lois très générales. Ils représentent un moyen puissant d'établir des lois de mouvement et d'autres équations. Voilà pourquoi il serait intéressant de pousser plus loin leur étude du point de vue physique.

Considérons le principe bien connu d'Hamilton de la mécanique classique, qui a la représentation mathématique suivante. Soit A $(\vec{r})$ un point matériel

$$\vec{r}(t) \equiv \{X_i(t)\} \quad (i=1, 2, 3), \qquad X_1 = X, \qquad X_2 = Y, \qquad X_3 = Z$$

en mouvement dans un champ de potentiel $\mathcal{U}_0(\vec{r})$ entre les points M_1 (t_1) et M_2 (t_2) sur une trajectoire C_0, la loi de mouvement étant donnée par une fonction déterminée $\vec{r}_0(t) \equiv \{X_{i0}(t)\}$. Considérons, au lieu du mouvement réel $\vec{r}_0(t)$, un mouvement varié

$$\vec{r}(t) \equiv \{X_{i0}(t) + \varepsilon_i \eta_i(t)\},$$

où $\varepsilon_i > 0$ sont des paramètres réels, $\varepsilon_i \leqq \varepsilon \ll 1$, et où $\eta_i(t)$ sont des fonctions continues possédant des dérivées premières continues, avec $\eta_i(t_1) = \eta_i(t_2) = 0$. Alors, en remplaçant $\vec{r}_0(t)$ par $\vec{r}(t)$ dans l'action V_0 formée à l'aide de la fonction de Lagrange $\mathcal{L}_0 = T - \mathcal{U}_0$

$$(1) \qquad V_0^{\vec{r}_0} = V_0^{\vec{r}_0}(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}_0(\vec{r}_0(t), \vec{r}'_0(t))\, dt,$$

cette dernière reste stationnaire aux grandeurs $O(\varepsilon^2)$ près.

Le résultat précédent peut aussi être considéré d'une autre façon, en insistant sur le côté physique. En effet, le mouvement non varié $\vec{r}_0(t)$ est complètement déterminé pour un champ $\mathcal{U}_0$ donné si l'on connaît, au moment initial t_1, la position initiale M_1 et la vitesse initiale $\vec{v}_0$ (ce qui détermine aussi l'énergie totale $E = T + \mathcal{U}_0$). Mais le mouvement varié considéré comme réel pourrait être imaginé comme un résultat d'une certaine contrainte supplémentaire qu'on pourrait lier à un nouveau potentiel $\mathcal{U}$. On pourrait faire correspondre à ce dernier un nouveau lagrangien $\mathcal{L}$ et une nouvelle action V. Il serait intéressant de voir quelle relation existe entre les actions V_0, V et les mouvements $\vec{r}_0(t)$, $\vec{r}(t)$.

Considérons un mouvement donné $\vec{r}_0(t)$ entre deux points M_1 (t_1), M_2 (t_2) sur un arc d'une courbe

$$C_0 \equiv \{X_i(t)\} = \{X_{i0}(t)\} \qquad (i = 1, 2, 3)$$

qui ne se coupe pas elle-même entre les points M_1, M_2 et aussi un mouvement varié fixé de trajectoire

$$C_\alpha \equiv \{ X_{i\alpha}(t) \} = \{ X_{i0}(t) + \varepsilon_i \eta_{i\alpha}(t) \}$$

ou en forme vectorielle

$$\vec{r}_\alpha(t) = \vec{r}_0(t) + \delta \vec{r}_{C_\alpha}(t),$$

Ici,

$$\delta \vec{r}_{C_\alpha}(t) \equiv \{ \varepsilon_i \eta_{i\alpha}(t) \},$$

$\eta_{i\alpha}(t)$ étant des fonctions continues possédant des dérivées première et seconde continues, avec

$$\eta_{i\alpha}(t_1) = \eta_{i\alpha}(t_2) = 0 \qquad (0 < \varepsilon_i \leqq \varepsilon).$$

Si $|\eta_{i\alpha, \max}| < N$, les conditions

$$X_{i0} - \varepsilon N < X_{i\alpha} < X_{i0} + \varepsilon N$$

déterminent un domaine étroit à simple connexion σ contenant les trajectoires C_0, C_α. Les vecteurs $\delta \vec{r}_\alpha$ et $\delta \vec{r}_{C_\alpha}$ sont déterminés pour chaque t ($t_1 \leqq t \leqq t_2$), c'est-à-dire pour chaque point M de C_α entre M_1 et M_2. Donc on peut déterminer sur C_α également le vecteur $\delta \vec{r}''_{C_\alpha}(t)$ ou bien $\delta \vec{r}''_{C_\alpha}(M)$. Soit $\mathcal{U}_{C_\alpha}(X, Y, Z)$ une fonction continue déterminée sur C_α par la condition $m\, \delta \vec{r}''_{C_\alpha}(M)\, d\vec{s} = - d\mathcal{U}_{C_\alpha}$, s étant l'arc de C_α. On peut ici trouver par intégration les valeurs de $\mathcal{U}_{C_\alpha}$ sur C_α si l'on se donne sa valeur en un point de C_α, par exemple $\mathcal{U}_{C_\alpha}(M_1) = 0$. Soient M_s un point de C_α et $M_{s-\Delta s}$, $M_{s+\Delta s}$ deux points de C_α entourant M_s vers lequel ils tendent si $\Delta s \to 0$. Menons par $M_{s-\Delta s}$, $M_{s+\Delta s}$ deux plans perpendiculaires à la courbe C_α. Ils découpent sur le domaine σ un petit domaine σ_s. Considérons dans chaque domaine σ_s un champ vectoriel constant $\delta \vec{r}_{\alpha s}(M)$ ayant en chaque point de σ_s la valeur $\delta \vec{r}''_{C_\alpha}(M_s)$. Posons

$$m\, \delta \vec{r}_{\alpha s}(M) = - \nabla \mathcal{U}_{\alpha s}(M) = \delta \vec{f}_{\alpha s}(M).$$

A l'aide de la condition supplémentaire $\mathcal{U}_{\alpha s}(M_s) = \mathcal{U}_{C_\alpha}(M_s)$ la fonction $\mathcal{U}_{\alpha s}(X, Y, Z)$ sera déterminée d'une façon unique en chaque domaine σ_s. On trouve ainsi à la limite où tous les $\Delta s \to 0$ une fonction unique $\mathcal{U}_\alpha(X, Y, Z) = \mathcal{U}_\alpha(M)$ continue possédant des dérivées premières continues dans tout le domaine σ et vérifiant sur C_α la condition

$$- \nabla \mathcal{U}_\alpha = \delta \vec{f}_\alpha(M_s) = m\, \delta \vec{r}''_{C_\alpha}(M_s).$$

On peut donc construire dans tout le domaine σ le champ vectoriel

$$\vec{f} = \vec{f}_0 + \delta \vec{f}_\alpha \quad \left(\vec{f}_0 = - \nabla \mathcal{U}_0\right).$$

Prenons dans σ une courbe l fermée sans points singuliers et telle que chaque plan ω perpendiculaire à C_0 la coupe en deux points P_1, P_2 et soient A, B les deux points doubles d'intersection. Alors les points de chacune des deux branches $l_1 \equiv AP_1B$, $l_2 \equiv AP_2B$ de l peuvent être mis en correspondance biunivoque avec les points correspondants de C_0, donc l_1 et l_2 peuvent être présentés par les équations paramétriques suivantes de paramètre t :

$$X_{i\varkappa}(t) = X_{i0}(t) + \mu_i \varphi_{i\varkappa}(t) \qquad (\varkappa = 1, 2;\ t_1 < t' \leqq t \leqq t'' < t_2).$$

Ici $\varphi_{i\varkappa}(t)$ sont des fonctions continues de dérivées premières continues, avec $\varphi_{i\varkappa}(t') = \varphi_{i\varkappa}(t'')$, $\mu_i > 0$ étant des paramètres, $\mu_i < \varepsilon$.

Calculons sur la courbe fermée l la circulation B du vecteur $\vec{f}$, à savoir :

$$(2) \qquad B = \oint_{(l)} \vec{f}\, d\vec{s} = \oint_{(l)} \vec{f}_0\, d\vec{s} + \int_{A(l_1)}^{B} \delta\vec{f}_\alpha\, d\vec{s} - \int_{A(l_2)}^{B} \delta\vec{f}_\alpha\, d\vec{s}.$$

La première intégrale de la partie droite de (2) est nulle puisque, par hypothèse, $\vec{f}_0$ dérive d'un potentiel. On peut écrire pour la différence Δ des deux dernières intégrales

$$(3) \qquad \Delta = m\sum_{i=1}^{3} \varepsilon_i \left\{ \int_{t'}^{t''} \eta''_{i\alpha}(X'_{i0} + \mu_i \varphi_{i1})\, dt - \int_{t'}^{t''} \eta''_{i\alpha}(X''_{i0} + \mu_i \varphi_{i2})\, dt \right\}$$
$$= m\sum_{i=1}^{3} \varepsilon_i \mu_i \int_{t'}^{t''} \eta''_{i\alpha}(\varphi'_{i1} - \varphi'_{i2})\, dt.$$

Puisque la dernière intégrale en (3) est finie, il s'ensuit de (2) et de (3) que $B = o(\varepsilon^2)$. En cas où le plan ω coupe la courbe l en 4, 6, ... points, on peut la décomposer en arcs qui correspondent, d'une façon univoque, aux arcs correspondants de la courbe C_0. D'une façon analogue, les considérations précédentes peuvent être généralisées pour chaque courbe fermée de σ. On trouve ainsi qu'à une erreur $O(\varepsilon^2)$ près, le vecteur $\delta\vec{f}_\alpha$ dans le domaine σ dérive d'un potentiel $\mathcal{U}_\alpha(X, Y, Z)$ qu'on peut construire de la manière indiquée. Au potentiel $\mathcal{U}_{0\alpha} = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}_\alpha$ correspond un mouvement varié $\vec{r}_\alpha(t)$. Il est clair qu'il existe une infinité de tels mouvements variés $\vec{r}_\alpha$ de potentiels correspondants $\mathcal{U}_{0\alpha}$.

Soit $\vec{r}_\beta(t)$ un mouvement fixé appartenant au même ensemble de mouvements $\vec{r}_\alpha(t)$ correspondant à la même énergie totale E. Il lui correspond un potentiel $\mathcal{U}_{0\beta}$, un lagrangien $\mathcal{L}_{0\beta}$ et une action $V_{0\beta}$ qui aura pour $\vec{r}_\beta(t)$ la valeur $V_{0\beta}^{r_\beta}(t_1, t_2)$. Effectuons maintenant une variation du mouvement $\vec{r}_\beta(t)$ au sens mathématique, c'est-à-dire remplaçons la fonction $\vec{r}_\beta(t)$

par une autre en se servant de l'action choisie $V_{0\beta}$ et avec les mêmes conditions à la limite

$$\vec{r}_\beta(t_1) = \vec{r}_0(t_1), \qquad \vec{r}_\beta(t_2) = \vec{r}_0(t_2).$$

Il est alors évident que $V_{0\beta}$ ne variera pas d'après la propriété connue de l'intégrale V (1). Mais parmi les mouvements variés se trouve aussi le mouvement initial $\vec{r}_0(t)$ qui donnait à l'action V_0 la valeur $V_0^{r_0}(t_1, t_2)$ différente, en général, de la valeur $V_{0\beta}^{r_\beta}(t_1, t_2)$. Puisqu'un raisonnement pareil peut être répété pour chaque mouvement $\vec{r}_\beta(t)$ appartenant à la famille $\vec{r}_\alpha(t)$ on aura le résultat suivant : *La famille de mouvements* $\vec{r}_\alpha(t)$ *qu'on trouve en variant le mouvement initial* $\vec{r}_0(t)$ *et qui donne une valeur stationnaire* $V_0^{r_0}(t_1, t_2)$ *à l'action* V_0 (1), *donne aussi une valeur stationnaire* $V_{0\beta}^{r_\beta}(t_1, t_2)$ *à chaque action* $V_{0\beta}$ *trouvée de la façon indiquée en partant de l'action initiale* V_0.

Le résultat précédent peut aussi être énoncé de la façon suivante. Dans le problème initial de potentiel $\mathfrak{U}_0$ le mouvement $\vec{r}_0(t)$ donne une valeur déterminée $V_0^{r_0}(t_1, t_2)$ à l'intégrale V_0 (1). Soit $\mathfrak{U}_{0\alpha}$ un autre potentiel, qui cause un nouveau mouvement $\vec{r}_\alpha(t)$ voisin de $\vec{r}_0(t)$ avec les mêmes conditions aux limites

$$\vec{r}_\alpha(t_1) = \vec{r}_0(t_1), \qquad \vec{r}_\alpha(t_2) = \vec{r}_0(t_2).$$

Au potentiel $\mathfrak{U}_{0\alpha}$ correspondra une action $V_{0\alpha}$ qui diffère peu de V_0. [Nous avons vu qu'il y avait une infinité de tels potentiels $\mathfrak{U}_{0\alpha}$, resp. de telles actions $V_{0\alpha}$ correspondant à l'ensemble des mouvements $\vec{r}_\alpha(t)$.] Soit $\mathfrak{U}_{0\beta}$ un potentiel fixé parmi ces potentiels $\mathfrak{U}_{0\alpha}$, et $V_{0\beta}$ son action correspondante. On a alors : *L'ensemble des mouvements* $\vec{r}_\alpha(t)$ *donne à chaque action* $V_{0\beta}$ *une valeur stationnaire* qui dépend de $\mathfrak{U}_{0\beta}$.

(*) Séance du 9 mars 1964.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Détermination des cas de séparabilité pour les systèmes dynamiques scléronomes de fonction hamiltonienne non homogène en les momentoïdes.* Note (*) de M. **Georges Mayné**, transmise par M. Frans van den Dungen.

En généralisant la méthode de Burgatti ([1]) et Dall'Acqua ([2]) on peut résoudre le problème de la recherche des types de systèmes dynamiques séparables de fonction hamiltonienne non homogène en les momentoïdes.

La fonction hamiltonienne d'un système scléronome séparable doit satisfaire les conditions de Levi-Civita ([3]).

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial H}{\partial p_i}\left(\dfrac{\partial H}{\partial p_j}\dfrac{\partial^2 H}{\partial x^i \partial x^j} - \dfrac{\partial H}{\partial x^j}\dfrac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial x^i}\right) = \dfrac{\partial H}{\partial x^i}\left(\dfrac{\partial^2 H}{\partial x^j \partial p_i}\underset{\substack{\downarrow \\ \sigma_{ij}}}{\dfrac{\partial H}{\partial p_j}} - \dfrac{\partial H}{\partial x^j}\dfrac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_j}\right) \\ \left(i \neq j;\ i, j = 1, \ldots, n;\ \text{sans} \sum \text{sur } i \text{ et } j\right) \end{array} \right.$$

Nous nous proposons ici de rechercher les types de systèmes dynamiques séparables de fonction hamiltonienne

$$(2)\quad \begin{array}{l} H = \frac{1}{2} g^{kl}(p_k - A_k)(p_l - A_l) + \Phi(x^1, \ldots, x^n), \\ A_k = A_k(x^1, \ldots, x^n) \qquad (k, l = 1, 2, \ldots, n). \end{array}$$

En introduisant (2) dans (1) et en exprimant les momentoïdes en fonction des vitesses généralisées

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{x}^i \Big[\dot{x}^j \Big[\frac{1}{2}(-g_{mr,ij} + g^{pv} g_{mv,j} g_{pr,i} + g^{qs} g_{rs,j} g_{mq,i})\, \dot{x}^m \dot{x}^r \\ \qquad + (g^{kp} g_{pm,i} A_{k,j} + g^{kp} g_{pm,j} A_{k,i} - A_{m,ij})\, \dot{x}^m + g^{kl} A_{l,j} A_{k,i} + \Phi_{,ij} \Big] \\ \qquad\qquad - (g^{jp} g_{pm,i} \dot{x}^m + g^{jl} A_{l,i}) \left(\frac{1}{2} g_{mr,j} \dot{x}^m \dot{x}^r + A_{m,j} \dot{x}^m - \Phi_{,j} \right) \Big] \\ - \left(\frac{1}{2} g_{mr,i} \dot{x}^m x^r + A_{m,i} \dot{x}^m - \Phi_{,i} \right) \\ \times \Big[-\frac{1}{2} g^{ij} \sum_{m,r \neq j} g_{mr,j} \dot{x}^m \dot{x}^r + \sum_{m \neq j} (g^{ip} g_{pm,j} - g^{ij} g_{mj,j})\, \dot{x}^j \dot{x}^m \\ \quad + \left(g^{ip} g_{pj,j} - \frac{1}{2} g^{ij} g_{jj,j} \right) \dot{x}^{j2} \\ \qquad - g^{ij} \sum_{m \neq j} A_{m,j} \dot{x}^m + (g^{il} A_{l,j} - g^{ij} A_{j,j})\, \dot{x}^j + g^{ij} \Phi_{,j} \Big] = 0 \\ \left(i \neq j;\ i, j = 1, \ldots, n;\ \text{sans} \sum \text{sur } i \text{ et } j\right). \end{array} \right.$$

Le système différentiel en les fonctions g_{ij}, associé aux termes homogènes du 4[e] degré en $\dot{x}$, est identique à celui considéré par Burgatti et Dall'Acqua

dont les résultats restent valables tant que de nouvelles relations n'interviennent pas entre les g_{ij} et leurs dérivées. Les termes de degré inférieur à 4 en $\dot{x}$ vont nous permettre de définir les fonctions A_i et Φ.

1° L'indice i est de première espèce au sens de Burgatti et Dall'Acqua si $\dot{x}_i$ divise

$$\frac{1}{2} g_{mr,i}\dot{x}^m \dot{x}^r + A_{m,i}\dot{x}^m - \Phi_{,i};$$

de sorte que

$$g_{mr,i} = 0 \quad (m, r \neq i); \qquad A_{m,i} = 0 \quad (m \neq i); \qquad \Phi_{,i} = 0.$$

Si tous les indices sont de première espèce,

$$g_{ij,k} = 0, \quad \forall i, j \neq k, \quad \Phi = \mathrm{Cte}; \qquad A_m = A_m(x^m) \quad (m = 1, \ldots, n),$$

c'est le cas « essentiellement géodésique » de Levi-Civita.

2° L'indice i est de seconde espèce si $\dot{x}$ divise σ_{ij}

$$g^{ij} g_{mr,j} = 0, \qquad g^{ip} g_{pm,j} - g^{ij} g_{mj,j} = 0, \qquad g^{ip} g_{pj,j} - \frac{1}{2} g^{ij} g_{jj,j} = 0;$$

$$g^{ij} A_{m,j} = 0, \qquad g^{il} A_{l,j} - g^{ij} A_{j,j} = 0, \qquad g^{ij}\Phi_{,j} = 0 \qquad (m, r \neq i, j;\ i \neq j).$$

a. $g^{ij} \neq 0$, l'indice j est de première espèce;

b. $g^{ij} = 0$, l'indice j est de seconde espèce.

Si tous les indices sont de seconde espèce :

$$g^{ij} = A_{i,j} = 0, \quad \forall i, j \qquad (i \neq j),$$

c'est le cas de Stäckel.

Ces deux cas de séparabilité ne sont pas physiquement intéressants puisque le vecteur $\overline{A}$ apparaît dans la force de Lorentz par son rotationnel. Il y aura donc *a priori* $n - 1$ types de systèmes dynamiques séparables de fonction hamiltonienne (2); chacun d'eux est caractérisé par k indices de première espèce et $n - k$ indices de seconde espèce ($k = 1, \ldots, n - 1$).

Application aux systèmes tridimensionnels. — 1° *Trois indices de première espèce :* Cas essentiellement géodésique avec $A_i = A_i(x^i)$ ($i = 1, 2, 3$).

2° *Deux indices de première espèce* (1 *et* 2) *et un indice de deuxième espèce* (3)

$$(4) \qquad \begin{cases} A_3 = A_3(x^3), \qquad \Phi = \Phi(x^3), \\ \qquad A_{1,2} = A_{2,1} = 0. \end{cases}$$

Les résultats obtenus par Burgatti et Dall'Acqua pour les g_{ij} peuvent se mettre sous la forme :

$$g^{11} = \frac{1}{V_1^2 (L_1 + L_2)^2}(L_2^2 X_3 + S_3 - 2L_2 Y_3), \qquad g^{12} = \frac{N_2}{V_1 (L_1 + L_2)^2}(L_1 L_2 X_3 - L_1 Y_3 + L_2 Y_3 - S_3),$$

$$g^{33} = g^{33}(x^3), \qquad g^{22} = \frac{N_2^2}{(L_1 + L_2)^2}(L_1^2 X_3 + 2 Y_3 L_1 + S_3),$$

$$g^{13} = \frac{P_3 L_2 + R_3}{V_1 (L_1 + L_2)^2}, \qquad g^{23} = \frac{N_2 (P_3 L_1 - R_3)}{L_1 + L_2}.$$

Les conditions (3) ne donnent lieu qu'à deux relations qui, après transformations, s'écrivent

$$A_{2,23}+\frac{1}{2g^{22}}g_2^{22}A_{2,3}+\frac{1}{2g^{12}}g_2^{11}A_{1,3}=0,\qquad A_{1,13}+\frac{1}{2g^{11}}g_1^{11}A_{1,3}+\frac{1}{2g^{12}}g_1^{22}A_{2,3}=0.$$

On intègre par rapport à x^3 en tenant compte de (4)

$$\frac{\partial}{\partial x^2}\left(\frac{N_2}{L_1+L_2}A_2\right)+\frac{L'_2}{V_1(L_1+L_2)^2}A_1=\frac{\partial}{\partial x^2}\frac{T_2-T_1}{L_1+L_2},$$
$$\frac{\partial}{\partial x^1}\left[\frac{1}{V_1(L_1+L_2)}A_1\right]+\frac{N_2L'_1}{(L_1+L_2)^2}A_2=\frac{\partial}{\partial x^1}\frac{T_1-T_2}{L_1+L_2}.$$

En intégrant respectivement par rapport à x^2 et x^1, on obtient moyennant (4),

$$A_1=V_1(T_1-W_3L_1+Q_3),\qquad A_2=\frac{1}{N_2}(T_2+L_2W_3+Q_3).$$

3° *Un indice de première espèce* (1) *et deux indices de seconde espèce* (2 *et* 3) :

(5) $$g^{23}=0,\qquad A_{2,1}=A_{3,1}=0,$$

(6) $$g^{21}A_{1,3}+g^{22}A_{2,3}=0,$$

(7) $$g^{31}A_{1,2}+g^{33}A_{3,2}=0.$$

Les fonctions g_{ij} sont celles de Burgatti et Dall'Acqua :

(8) $$\left\{\begin{array}{l} g^{11}=\dfrac{1}{X_1^2}\dfrac{M_2+M_3}{T_2+T_3},\qquad g^{12}=\dfrac{X_2}{X_1}\dfrac{1}{T_2+T_3},\qquad g^{22}=\dfrac{K_2}{T_2+T_3},\\ g^{13}=\dfrac{X_3}{X_1}\dfrac{1}{T_2+T_3},\qquad g^{33}=\dfrac{K_3}{T_2+T_3}.\end{array}\right.$$

Dans (6) et (7), on élimine A_2 et A_3 grâce à (5); il en résulte

$$A_1=X_1[\gamma_{23}(x^2,x^3)+B_1].$$

Les conditions (3) donnent une équation en A_1 qui devient, en tenant compte de (8),

$$A_{1,23}+\frac{M'_3-\left(\dfrac{X_3^2}{K_3}\right)'}{M_2+M_3-\dfrac{X_2^2}{K_2}-\dfrac{X_3^2}{K_3}}A_{1,2}+\frac{M'_2-\left(\dfrac{X_2^2}{K_2}\right)'}{M_2+M_3-\dfrac{X_2^2}{K_2}-\dfrac{X_3^2}{K_3}}A_{1,3}=0$$

$$\rightarrow A_1=X_1\left[\frac{L_2+L_3}{M_2+M_3-\dfrac{X_2^2}{K_2}-\dfrac{X_3^2}{K_3}}+B_1\right],$$

$$(6)\rightarrow A_2=-\frac{X_2}{K_2}\frac{L_2+L_3}{M_2+M_3-\dfrac{X_2^2}{K_2}-\dfrac{X_3^2}{K_3}}+W_2,\qquad (7)\rightarrow A_3=-\frac{X_3}{K_3}\frac{L_2+L_3}{M_2+M_3-\dfrac{X_2^2}{K_2}-\dfrac{X_3^2}{K_3}}+W_3.$$

En introduisant ces expressions dans l'équation en Φ issues de (3),

$$\Phi_{,23} + \frac{T'_3}{T_2+T_3}\Phi_{,2} + \frac{T'_2}{T_2+T_3}\Phi_{,3}$$

$$= -\frac{1}{T_2+T_3}\left(M_2+M_3-\frac{X_2^2}{K_2}-\frac{X_3^2}{K_3}\right)\frac{\partial}{\partial x^2}\frac{L_2+L_3}{M_2+M_3-\frac{X_2^2}{K_2}-\frac{X_3^2}{K_3}}\frac{\partial}{\partial x^3}\frac{L_2+L_3}{M_2+M_3-\frac{X_2^2}{K_2}-\frac{X_3^2}{K_3}}$$

$$\to \Phi = \frac{-\frac{1}{2}(L_2+L_3)^2}{(T_2+T_3)\left(M_2+M_3-\frac{X_2^2}{K_2}-\frac{X_3^2}{K_3}\right)} + \frac{S_2+S_3}{T_2+T_3}, \qquad \text{car } \Phi_{,1}=0.$$

4° *Trois indices de seconde espèce :* Cas de Stäckel avec $A_i = A_i(x^i)$, $i = 1, 2, 3$.

Pour $n = 2$: un indice de première espèce (1), un indice de seconde espèce (2) :

$$g^{11} = X_2 Z_1^2, \qquad g^{12} = Z_1 Z_2, \qquad g^{22} = g^{22}(x^2), \qquad \Phi = \Phi(x^2);$$

$$A_1 = \frac{1}{Z_1}(T_1+T_2), \qquad A_2 = A_2(x^2).$$

Remarquons que la détermination des fonctions A_i et Φ n'entraîne aucune relation supplémentaire entre les g_{ij} de sorte que la solution complète du problème peut être obtenue en adjoignant à chacune des solutions de Burgatti et Dall'Acqua, les expressions correspondantes des A_i et Φ tirées du système différentiel issu de (3).

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) P. Burgatti, *Rom. Linc. Rend.*, (5), 20, n° 1, 1911, p. 108.
(2) Dall'Acqua, *Palermo Rend. circ. mat.*, 33, 1912, p. 341.
(3) T. Levi-Civita, *Math. Ann.*, 59, 1904, p. 381.

(*Université de Bruxelles,*
Faculté des Sciences, Service de Mécanique analytique,
50, *avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles* 5.)

DYNAMIQUE STELLAIRE. — *Sur une classe de fonctions de force qui généralisent les fonctions de force radiales.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les mouvements circulaires dans un champ de forces radial forment une famille à un paramètre dont les orbites sont les lignes de niveau du potentiel. Nous donnons un procédé de construction de tous les champs de force qui admettent des orbites équipotentielles, et nous étudions quelques-unes de leurs propriétés.

Les champs de force « isocinétiques ». — Soit le système

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2}=\dfrac{\partial U}{\partial x}, \\ \dfrac{d^2y}{dt^2}=\dfrac{\partial U}{\partial y}, \end{cases}$$

qui représente le mouvement d'un point matériel M de masse unité dans le champ de forces $U(x, y)$.

Si U est radial, c'est-à-dire fonction de $r=\sqrt{x^2+y^2}$, le système (1) admet une famille de solutions à un paramètre, les mouvements circulaires, qui possèdent les deux propriétés suivantes :

— les orbites sont les lignes de niveau de U;

— la vitesse sur une orbite est constante, fonction de U.

Nous appellerons champs de force « isocinétiques » les champs $U(x, y)$ tels que leurs lignes de niveau soient les orbites d'une famille de mouvements à un paramètre; la vitesse sur ces orbites sera constante, fonction de U, et ces deux propriétés sont d'ailleurs équivalentes comme le montre le théorème des forces vives.

On peut construire un exemple simple, distinct du champ radial, en cherchant un champ isocinétique de la forme

$$U=y-f(x).$$

On trouve que les lignes de niveau sont des arches de cycloïdes, d'axe parallèle à Oy.

Mise en équation. — Soit U un champ isocinétique, R le rayon de courbure de l'orbite $U=k$ au point M, v le module de la vitesse dM/dt, et $G=\varepsilon|\text{grad } U|$, avec $\varepsilon=+1$ si $R>0$.

Les équations intrinsèques du mouvement s'écrivent

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{dv}{dt}=0 \rightarrow v=\text{Cte}=v(U), \\ v^2=RG. \end{cases}$$

Introduisons la fonction $u(U)$ et son gradient $g=\varepsilon|\text{grad}\, u|$ par la condition

$$\frac{G}{v^2(U)}=\frac{g}{1},$$

donc u est déterminée par une quadrature

$$\frac{du}{dU} = \frac{1}{v^2(U)}$$

et elle vérifie l'équation

$$(3) \qquad Rg = 1.$$

Réciproquement, si $u(x, y)$ est solution de (3), la fonction $U = F(u)$, où F est une fonction croissante arbitraire, est une fonction isocinétique; les lignes de niveau de U sont en effet les orbites d'une famille de mouvements à un paramètre, parcourues avec la vitesse constante $v = \pm\sqrt{dF/du}$. (Il y a donc, en réalité, deux familles, l'une de sens direct et l'autre rétrograde.)

Ceci dit, à chaque choix des variables indépendantes correspond une formulation différente de l'équation (3).

1° Si l'on prend $u(x, y)$ comme fonction inconnue, on trouve que u vérifie l'équation

$$(E_1) \quad 0 = \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 - 2\frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial y}\right) + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \right\} + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) \right\}^2,$$

indiquée par Whittaker [1].

2° Soit $\alpha(x, y)$ l'angle polaire du vecteur $\vec{n}$ défini par les équations

$$u'_x = g \cos\alpha \qquad (g \text{ signe de R}),$$
$$u'_y = g \sin\alpha$$

(donc déduit du vecteur $d\vec{M}/ds$ par la rotation $+\pi/2$). Si l'on prend comme fonctions inconnues $u(x, y)$ et $\alpha(x, y)$ on trouve le système

$$(E_2) \qquad \begin{cases} -\alpha'_x \sin 2\alpha + \alpha'_y \cos 2\alpha = 2u'_x - \alpha'_y, \\ \alpha'_x \cos 2\alpha + \alpha'_y \sin 2\alpha = 2u'_y + \alpha'_x, \end{cases}$$

dont voici une interprétation :

soit $\vec{\ }$ le vecteur de coordonnées

$$p = \cos 2\alpha, \qquad q = \sin 2\alpha,$$

et $\vec{V}$ le vecteur de coordonnées

$$P = 2\alpha, \qquad Q = 4u.$$

Ces vecteurs sont conjugués par les relations

$$\operatorname{rot}\vec{v} = \operatorname{div}\vec{V}, \qquad \operatorname{div}\vec{v} = \operatorname{rot}\vec{V}.$$

3° Soit $V(x, y) = k$ l'équation de la famille orthogonale à la famille des lignes de niveau de $u(x, y)$. Si l'on prend V comme fonction inconnue, on trouve que V est fonction arbitraire d'une solution de l'équation de Monge :

$$(E_3) \qquad 0 = v''_{x^2}(v'_x)^2 + 2v'_x v'_y v''_{xy} + v''_{y^2}(v'_y)^2.$$

Construction des solutions. — Dans les deux exemples connus, champ circulaire et champ cycloïdal, x et y ont des expressions simples en fonction de u et α. Choisissons donc x et y comme fonctions inconnues des variables indépendantes u et α.

Nous avons

$$dx = x'_u\, du + \mathrm{R}\sin\alpha\, d\alpha,$$
$$dy = y'_u\, du - \mathrm{R}\cos\alpha\, d\alpha,$$

pour tout système de coordonnées où R est le rayon de courbure de mesure algébrique $ds/d\alpha$ sur la normale $\vec{n}$ déduite de $d\vec{\mathrm{M}}/ds$ par la rotation $+\pi/2$.

Donc

$$(x'_u \cos\alpha + y'_u \sin\alpha)\, du = \cos\alpha\, dx + \sin\alpha\, dy,$$

c'est-à-dire

$$x'_u \cos\alpha + y'_u \sin\alpha = \frac{1}{g}, \qquad \text{avec} \quad g^2 = u'^2_x + u'^2_y \qquad (g \text{ signe de R}).$$

Si $u(x, y)$ est un champ isocinétique, nous avons la condition (4) traduite de l'équation (3) :

$$x'_u \cos\alpha + y'_u \sin\alpha = \mathrm{R}.$$

Posons

$$-x'_u \sin\alpha + y'_u \cos\alpha = \mathrm{T},$$

nous aurons

$$x'_u = \mathrm{R}\cos\alpha - \mathrm{T}\sin\alpha, \qquad x'_\alpha = \mathrm{R}\sin\alpha,$$
$$y'_u = \mathrm{R}\sin\alpha + \mathrm{T}\cos\alpha, \qquad y'_\alpha = -\mathrm{R}\cos\alpha$$

et les équations de compatibilité

$$x''_{\alpha u} = x''_{u\alpha}, \qquad y''_{\alpha u} = y''_{u\alpha}$$

nous donnent le système

$$(\mathrm{T} - \mathrm{R}'_\alpha)\cos\alpha + (\mathrm{R}'_u + \mathrm{R} + \mathrm{T})\sin\alpha = 0,$$
$$(\mathrm{R}'_u + \mathrm{R} + \mathrm{T})\cos\alpha - (\mathrm{T} - \mathrm{R}'_\alpha)\sin\alpha = 0,$$

qui n'admet que la solution

$$\mathrm{T} = \mathrm{R}'_\alpha, \qquad \mathrm{R}'_u + \mathrm{R} + \mathrm{T} = 0.$$

Donc $\mathrm{R}(u, \alpha)$ vérifie l'équation (E),

$$\mathrm{R}'_u + \mathrm{R} + \mathrm{R}''_{\alpha^2} = 0.$$

Réciproquement à toute solution $\mathrm{R}(u, \alpha)$ de cette équation correspond un système de fonctions

$$x = x(u, \alpha), \qquad y = y(u, \alpha)$$

déterminé par quadratures, qui constitue les équations paramétriques des lignes de niveau cherchées. On remarque que les deux exemples connus correspondent aux deux cas de décomposition de (E) :

1° $\mathrm{R}'_\alpha \equiv 0, \qquad \mathrm{R} + \mathrm{R}'_u = 0, \qquad u = \mathrm{Log}\,\mathrm{R},$

c'est le cas radial;

$$2^{\circ}\quad R'_u \equiv 0, \qquad R + R''_{\alpha^2} = 0. \qquad R = a \sin(\alpha - \alpha_0),$$

c'est le cas cycloïdal.

Solutions des équations (E_1), (E_2), (E_3). — En résolvant par rapport à u et α les équations

$$x = x(u, \alpha), \qquad y = y(u, \alpha),$$

on trouvera les solutions des équations (E_1) et (E_2).

Reste à trouver $\varphi(x, y)$ solution de (E_3). Calculons pour cela

$$dx^2 + dy^2 = R^2\, du^2 + (R'_\alpha\, du - R\, d\alpha)^2,$$

nous aurons

$$d\varphi = s(R'_\alpha\, du - R\, d\alpha)$$

et l'équation (E) signifie que le facteur intégrant s ne dépend que de u; on trouve d'ailleurs $s = e^u$, d'où la détermination de φ par une quadrature

$$d\varphi = e^u(R'_\alpha\, du - R\, d\alpha)$$

et la forme remarquable du ds^2 :

$$dx^2 + dy^2 = e^{-2u}[(R\, e^{+u})^2\, du^2 + d\varphi^2].$$

On peut poser $Z = R\, e^u$; Z vérifie l'équation

$$(E') \qquad Z'_u + Z''_{\alpha^2} = 0.$$

Pour déterminer les orbites dans le champ U, utilisons le principe de la moindre action. Les orbites correspondant à une valeur h de l'énergie totale sont les solutions du système lagrangien de fonction génératrice $L = \Theta + \Phi$, où

$$\Phi(u) = e^{2u}[F(u) + h]$$

est une fonction arbitraire de u et où

$$\Theta = Z^2\left(\frac{du}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right)^2.$$

Les propriétés des orbites sont donc, en définitive, celles de la forme quadratrique Θ associée à toute solution Z de l'équation (E').

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) WHITTAKER, *Analytical dynamics*, p. 97.

(Laboratoire de Mécanique générale de la Faculté des Sciences de Besançon.)

RELATIVITÉ. — *Effet Döppler dans l'univers de Schwarzschild.* Note (*) de M. **Pierre Roddier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Partant des résultats acquis par A. Avez [1], nous nous proposons d'établir la formule donnant l'effet Döppler dans un univers de Schwarzschild.

1. D'après A. Avez [1], on considère un rayon lumineux joignant la source S à l'observateur. On peut appliquer la formule de la relativité restreinte $[\nu'/\nu = (1 + v_r/c)/(\sqrt{1 - v^2/c^2})]$ dans l'espace de Minkowski tangent à la variété V_4 au point-événement de l'observateur, en considérant l'observateur en mouvement par rapport à la source fictive S', déduite de S par transport parallèle le long du rayon lumineux.

Nous prendrons pour ds^2 de l'espace de Schwarzschild :

$$ds^2 = -\frac{dr^2}{1-2\gamma} - r^2(d\theta^2 + \cos^2\theta\, d\varphi^2) + (1-2\gamma)c^2\,dt^2, \qquad \text{où} \quad 2\gamma = \frac{2\alpha}{c^2 r}.$$

Les variables seront : $x^1 = r$, $x^2 = \theta$, $x^3 = \varphi$, $x^4 = ct$.

Avec les conditions initiales particulières ($\theta_0 = 0$, $\theta'_0 = 0$), nous prendrons pour définir les rayons lumineux (géodésiques isotropes) :

$$r^2\varphi' = \sigma, \qquad (1-2\gamma)\,ct' = \mu, \qquad \frac{-r'^2}{1-2\gamma} - r^2\varphi'^2 + (1-2\gamma)c^2 t'^2 = 0.$$

2. *Expression de la formule de l'effet Döppler en fonction de u^α et v^α composantes sur le repère naturel des vitesses généralisées de l'observateur et de la source* S', *respectivement.* — Si l'on affecte du signe * les éléments du 3-espace physique de l'observateur, T étant le temps propre de cet observateur, on a

$$v^{*\alpha} = (v^\alpha - u^\beta v_\beta u^\alpha)\frac{ds}{dT}, \qquad \varphi^*_\alpha = \varphi_\alpha - u^\beta \varphi_\beta u_\alpha,$$

φ_α étant le vecteur quadrifréquence.

En tenant compte du fait que $v^{*\alpha}$ et φ^*_α sont des vecteurs d'espace, on a

$$v_r = \frac{v^{*\alpha}\varphi^*_\alpha}{|\varphi^*_\alpha|} = \frac{1}{\nu'}(v^\alpha\varphi_\alpha - u^\alpha\varphi_\alpha u^\beta v_\beta)\frac{ds}{dT}, \qquad v^2 = -v^{*\alpha}v^*_\alpha = -[1-(u^\alpha v_\alpha)^2]\left(\frac{ds}{dT}\right)^2.$$

On obtient ainsi la formule de l'effet Döppler :

$$\frac{\nu'}{\nu} = \frac{1 + \Omega\left[\dfrac{\nu}{\nu'} - u^\alpha v_\alpha\right]}{\sqrt{1 + \Omega^2[1-(u^\alpha v_\alpha)^2]}}, \qquad \text{avec} \quad \Omega = \frac{\sqrt{1-2\gamma}}{v_4}.$$

Cette formule est résoluble en ν'/ν. On trouve

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{\Omega}{\sqrt{1+\Omega^2[1-(u^\alpha v_\alpha)^2]}} + \frac{(1-\Omega u^\alpha v_\alpha)^2}{4(1+\Omega^2[1-(u^\alpha v_\alpha)^2])}} + \frac{1-\Omega u^\alpha v_\alpha}{2\sqrt{1+\Omega^2[1-(u^\alpha v_\alpha)^2]}}$$

(Le terme $u^\alpha \varphi_\alpha$ a été remplacé dans ces expressions par ν', fréquence observée; le terme $v^\alpha \varphi_\alpha$, invariant par déplacement parallèle, par ν, fréquence émise).

3. *Transport parallèle du vecteur v_α le long du rayon lumineux.* — De la forme générale des équations de transport parallèle

$$\frac{dv_\alpha}{dl} - \Gamma^\nu_{\alpha\mu} \frac{dx^\mu}{dl} v_\nu = 0.$$

nous déduisons les équations différentielles :

$$\text{I}\quad\left\{\begin{aligned}
&(1)\quad \frac{dv_1}{du} - \frac{1}{u}\frac{\gamma}{1-2\gamma} v_1 + \frac{u}{\sqrt{\lambda^2 - u^2(1-2\gamma)}} v_3 + \frac{\lambda\gamma}{u(1-2\gamma)^2\sqrt{\lambda^2 - u^2(1-2\gamma)}} v_4 = 0,\\
&(2)\quad \frac{dv_2}{du} + \frac{1}{u} v_2 = 0,\\
&(3)\quad \frac{dv_3}{du} - \frac{1-2\gamma}{u\sqrt{\lambda^2 - u^2(1-2\gamma)}} v_1 + \frac{1}{u} v_3 = 0,\\
&(4)\quad \frac{dv_4}{du} + \frac{\lambda\gamma}{u\sqrt{\lambda^2 - u^2(1-2\gamma)}} v_1 + \frac{1}{u}\frac{\gamma}{1-2\gamma} v_4 = 0,
\end{aligned}\right.$$

où l'on a pris pour variable $u = 1/r$ et où $\lambda = \mu/\sigma$.

Le terme $2\gamma = (2\alpha/c^2 r)$ est majoré dans le champ extérieur par $2\gamma_0 = (2\alpha/c^2 \mathrm{R})$, R étant le rayon de la masse qui crée le champ. On peut considérer ce terme comme très petit (pour le Soleil, γ_0 est de l'ordre de 10^{-6}). Pour intégrer le système précédent, nous considérerons γ comme un paramètre fixe très petit et nous appliquerons la méthode des équations aux variations.

Par cette méthode, nous trouvons pour valeur approchée des v_α les expressions suivantes :

$$\text{II}\quad\left\{\begin{aligned}
v_1 = {}& \frac{a}{\lambda^2} u + b\sqrt{\lambda^2 - u^2} + \gamma\left\{\frac{2\mathrm{A} - a}{2\lambda^2} u + b\,\frac{5\lambda^2 - 3u^2}{2\sqrt{\lambda^2 - u^2}} + \mathrm{B}\sqrt{\lambda^2 - u^2}\right.\\
&\qquad + \left[\frac{a}{2\lambda^2}\sqrt{\lambda^2 - u^2} + \left(\frac{b}{2} - \frac{\mathrm{C}}{\lambda}\right) u\right] \operatorname{Arc\,sin} \frac{u}{|\lambda|}\\
&\qquad \left. + \left(b - \frac{\mathrm{C}}{\lambda}\right)\sqrt{\lambda^2 - u^2}\,\operatorname{Log} \frac{u}{|\lambda|}\right\},\\
v_2 = {}& \mathrm{V}_2 \frac{u_0}{u} = \mathrm{V}_2 \frac{r}{r_0};\\
v_3 = {}& b - \frac{a}{\lambda^2}\frac{\sqrt{\lambda^2 - u^2}}{u} + \gamma\left\{\frac{a}{\lambda^2}\frac{\lambda^2 - 2u^2}{u\sqrt{\lambda^2 - u^2}} - \frac{\mathrm{A}}{\lambda^2}\frac{\sqrt{\lambda^2 - u^2}}{u}\right.\\
&\qquad + \left[\frac{a}{2\lambda^2} + \left(\frac{\mathrm{C}}{\lambda} - \frac{b}{2}\right)\frac{\sqrt{\lambda^2 - u^2}}{u}\right] \operatorname{Arc\,sin} \frac{u}{|\lambda|}\\
&\qquad \left. + \left(b - \frac{\mathrm{C}}{\lambda}\right) \operatorname{Log} \frac{u}{|\lambda|} + \mathrm{B}\right\},\\
v_4 = {}& \mathrm{C} - \gamma\left\{\frac{a}{\lambda} \operatorname{Arc\,sin} \frac{u}{|\lambda|} + (b\lambda + \mathrm{C}) \operatorname{Log} \frac{u}{|\lambda|} - \zeta_0\right\}.
\end{aligned}\right.$$

Si u_0 désigne la valeur de u à la source S, les valeurs initiales des v_α ont pour expression :

$$V_\alpha = g_{\alpha\alpha} \frac{\frac{dx^\alpha}{dt}}{cF},$$

où

$$F = \sqrt{1 - 2\gamma - \frac{f^2}{c^2}},$$

$$f^2 = \frac{1}{1-2\gamma}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + r^2\cos^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \quad (^2),$$

les dérivées dx^α/dt étant prises le long de la trajectoire de la source S. La linéarisation de ces expressions par rapport à γ donne des valeurs approchées des conditions initiales :

$$V_1 = \frac{-\frac{dr}{dt}}{cF_0}[1 + (L+2)\gamma], \qquad V_3 = \frac{-r^2\frac{d\varphi}{dt}\cos^2\theta}{cF_0}[1 + L\gamma], \qquad V_4 = \frac{1}{F_0}[1 + (L-2)\gamma],$$

avec

$$F_0 = \sqrt{1 - \frac{f_0^2}{c^2}}, \qquad f_0^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + r^2\cos^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \qquad \text{et} \qquad L = \frac{c^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2}{c^2 - f_0^2},$$

d'où les valeurs des constantes d'intégration :

$$\text{III} \left\{ \begin{aligned} & a = u_0 W_1 - u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}\, W_3, \qquad b = \frac{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{\lambda^2} W_1 + \frac{u_0^2}{\lambda^2} W_3, \qquad C = W_4, \\ & A = u_0\left[L + \frac{1}{2}\right] W_1 - \frac{u_0 W_3}{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}[\lambda^2 + (\lambda^2 - u_0^2)\, L] \\ & \qquad - \lambda^2\left[\frac{u_0^2}{2\lambda^2} W_3 + \frac{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{2\lambda^2} W_1 - \frac{W_4}{\lambda}\right] \text{Arc sin}\frac{u_0}{|\lambda|} \\ & B = \frac{W_1}{2\lambda^2\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}[3u_0^2 - \lambda^2 + 2L(\lambda^2 - u_0^2)] + \frac{u_0^2}{\lambda^2}(L-2)\, W_3 \\ & \qquad - \frac{u_0 W_1 - u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}\, W_3}{2\lambda^2}\text{Arc sin}\frac{u_0}{|\lambda|} - \left[\frac{u_0^2}{\lambda^2} W_3 + \frac{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{\lambda^2} W_1 - \frac{W_4}{\lambda}\right]\text{Log}\frac{u_0}{|\lambda|}, \\ & \zeta_0 = (L-2)\, W_4 + \left[\frac{u_0}{\lambda} W_1 - \frac{u_0\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{\lambda} W_3\right]\text{Arc sin}\frac{u_0}{|\lambda|} \\ & \qquad + \left[\frac{u_0^2}{\lambda} W_3 + \frac{\sqrt{\lambda^2 - u_0^2}}{\lambda} W_1 + W_4\right]\text{Log}\frac{u_0}{|\lambda|}, \end{aligned} \right.$$

avec

$$W_1 = \frac{-\left(\frac{dr}{dt}\right)_s}{cF_0}, \qquad W_2 = \frac{-r_s^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_s}{cF_0}, \qquad W_3 = \frac{-r_s^2\cos^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_s}{cF_0}, \qquad W_4 = \frac{1}{F_0}.$$

4. *Linéarisation de la formule de l'effet Döppler.* — Nous pouvons évaluer la correction à apporter à la formule de la relativité restreinte (cas $\gamma = 0$).

Pour cela, nous considérons la partie principale $(\nu'/\nu)_0$ de ν'/ν (obtenue pour $\gamma = 0$); en linéarisant la formule par rapport à γ, nous obtiendrons le terme correctif $\gamma(\nu'/\nu)_1$ en fonction de $(\nu'/\nu)_0$. Nous pouvons écrire ρ_α sous la forme $a_\alpha + \gamma b_\alpha$.

Nous posons $u^\alpha = (dx^\alpha/dt)/c\mathrm{D}$ où D est un terme analogue à F, les dérivées dx^α/dt étant prises cette fois le long de la trajectoire de l'observateur. On peut, en linéarisant, remplacer D par $\mathrm{D}_0(1 - \Lambda\gamma)$ avec $\Lambda = [c^2 + (dr/dt)^2]/(c^2 - d_0^2)$. En posant

$$\frac{\nu'}{\nu} = \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)_0 + \gamma\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)_1 + \gamma^2\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)_2 + \ldots$$

et en se servant de l'équation du second degré qui détermine ν'/ν, dans laquelle on a linéarisé les coefficients, on trouve facilement :

$$\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)_0 = \frac{1 - \Omega_0 \mathrm{U}^\alpha a_\alpha + \sqrt{(1 - \Omega_0 \mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2 + 4\Omega_0\sqrt{1 + \Omega_0^2[1 - (\mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2]}}}{2\sqrt{1 + \Omega_0^2[1 - (\mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2]}}$$

et pour le terme correctif :

$$\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)_1 = \frac{\dfrac{\Omega_0^2[e + (\Lambda - e)(\mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2 + \mathrm{U}^\alpha a_\alpha \mathrm{U}^\beta b_\beta]}{\sqrt{1 + \Omega_0^2[1 - (\mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2]}}\left(\dfrac{\nu'}{\nu}\right)_0^2 - \Omega_0[\mathrm{U}^\alpha b_\alpha + (\Lambda - e)\mathrm{U}^\alpha a_\alpha]\left(\dfrac{\nu'}{\nu}\right)_0 - e\Omega_0}{2\sqrt{1 + \Omega_0^2[1 - (\mathrm{U}^\alpha a_\alpha)^2]}\left(\dfrac{\nu'}{\nu}\right)_0 - (1 - \Omega_0 \mathrm{U}^\alpha a_\alpha)},$$

avec $\mathrm{U}^\alpha = (dx^\alpha/dt)/c\mathrm{D}_0$, Ω étant remplacé par $\Omega_0(1 - e\gamma)$, avec

$$e = \frac{a_4 + b_4}{a_4}, \qquad \Omega_0 = \frac{1}{a_4}.$$

Nous montrerons ultérieurement comment cette formule conduit à une correction utilisable dans un cas particulier.

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) A. Avez, *Bull. Astron.*, 23, fasc. 4, p. 292.

(2) A. Montserrat, *Aberration et effet Döppler dans l'univers de Schwarzschild* (Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste, 6e année, 63, n° 3, 1962).

(3) Pirani, *Acta Phys. Polon.*, 15, 1956, p. 389-405.

(*Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MAGNÉTISME. — *Influence d'un blindage magnétique sur l'homogénie d'un champ magnétique créé par une paire de bobines en position de Helmholtz. Application à un spectrographe à résonance nucléaire à champ faible.* Note (*) de MM. **Michel Sauzade** et **François Sallé**, présentée par M. Alfred Kastler.

Introduction. — L'étude des structures fines en résonance nucléaire peut être faite avec une grande précision au moyen d'un appareillage très simple si l'on opère dans un champ directeur H_0 de l'ordre de grandeur de 0,1 à 10 gauss. La faiblesse des signaux de résonance dont l'intensité varie comme H_0^2 peut être partiellement évitée en prépolarisant l'échantillon dans un champ élevé. Dans le cas où le corps est liquide cela peut être facilement réalisé en le faisant circuler du champ fort au champ faible à l'aide d'une pompe. Hennequin (¹) a pu ainsi étudier la structure de l'ion hypophosphoreux (*fig.* 1) et mettre en évidence les raies correspondant aux transitions 5, 6, 7 et 8.

Il faut toutefois pour pouvoir utiliser cette méthode disposer d'un champ directeur H_0 très stable et très homogène, conditions très difficiles à réunir dans un laboratoire ordinaire où le niveau des champs parasites constants ou variables atteint en général le milligauss. Pour pallier cet inconvénient nous avons essayé de protéger la sonde nucléaire des fluctuations du champ magnétique en l'entourant d'un blindage en mu-métal sans perturber l'homogénie du champ. Nous résumons ici les calculs qui nous ont permis de déterminer l'influence du blindage et les premiers résultats que nous avons obtenus sur l'ion hypophosphoreux en améliorant par ce moyen la sensibilité d'un spectrographe à bas champ classique.

1. *Influence d'un écran magnétique sur le champ de deux bobines en position de Helmholtz.* — Nous avons calculé l'effet d'un écran magnétique sur le champ d'une spire de courant en supposant l'écran de forme sphérique et d'épaisseur infinie; on peut alors utiliser le potentiel scalaire sous forme d'un développement en série de fonctions associées de Legendre (²). Ces approximations constituent un modèle assez représentatif lorsque la perméabilité du blindage reste suffisante en présence du champ magnétique utile pour que les lignes de force se referment pratiquement toutes dans le milieu magnétique. Il est alors facile de déterminer le potentiel dû à la réaction d'écran en écrivant les conditions de passage du milieu de perméabilité μ_1 contenant la spire au milieu de perméabilité μ_2 constituant l'écran. On en déduit l'expression des composantes du champ en un point quelconque. Avec les notations indiquées sur la figure 2 : I, courant de la spire; α, angle sous lequel on voit la spire de l'origine; c, distance d'un point de la spire à l'origine et a rayon de

l'écran sphérique, le champ H_r suivant OM en un point M de coordonnées θ, r situé à l'intérieur de la sphère de rayon c, a pour expression

$$H_r = -\frac{I \sin\alpha}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{1}{n} + \left(\frac{c}{a}\right)^{2n+1} \frac{\mu_1 - \mu_2}{n\mu_1 + (n+1)\mu_2} \right] \frac{n}{c} \left(\frac{r}{c}\right)^{n-1} P_n(\cos\theta)\, P_n^1(\cos\alpha).$$

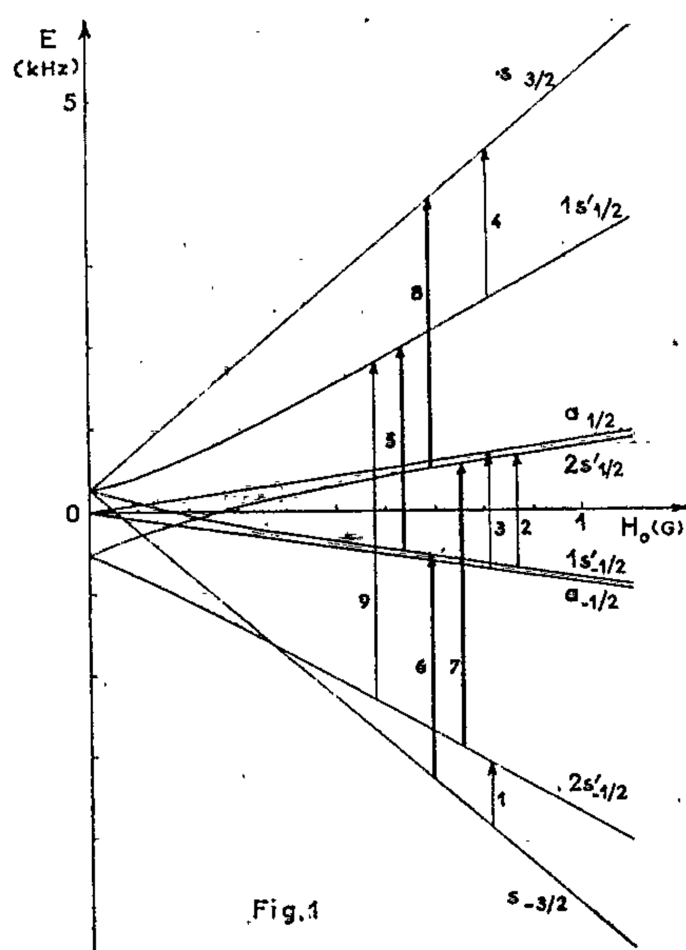


Fig. 1

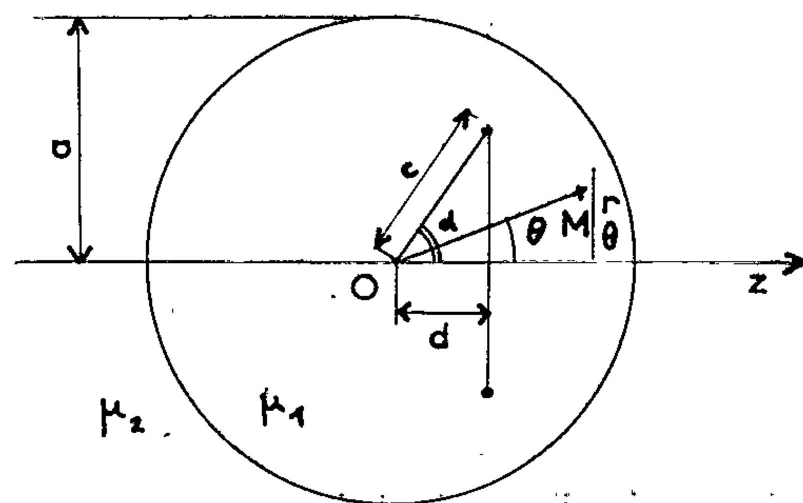


Fig. 2

Cette formule est générale et elle peut être appliquée au cas de deux spires symétriques par rapport à l'origine en changeant α en $\pi - \alpha$ et en sommant les champs H_r. Les fonctions $P_n^1(\cos\alpha)$ changent de signe lorsque n est pair elles s'annulent donc deux à deux. L'expression du champ s'écrit alors en ne conservant que les trois premiers termes du développement

$$\begin{aligned} H_r = {} & I \sin\alpha \left[1 - \left(\frac{c}{a}\right)^3 \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right] \frac{1}{c} \sin\alpha \\ & + I \sin\alpha \left[\frac{1}{3} - \left(\frac{c}{a}\right)^7 \frac{\mu_1 - \mu_2}{3\mu_1 + 4\mu_2} \right] \frac{3}{c} \left(\frac{r}{c}\right)^2 \frac{3}{2} \sin\alpha\,(5\cos^2\alpha - 1) \\ & + I \sin\alpha \left[\frac{1}{5} - \left(\frac{c}{a}\right)^{11} \frac{\mu_1 - \mu_2}{5\mu_1 + 6\mu_2} \right] \frac{5}{c} \left(\frac{r}{c}\right)^4 \frac{15}{8} \sin\alpha\,(21\cos^4\alpha - 14\cos^2\alpha + 1), \end{aligned}$$

en choisissant α on peut annuler le terme en r^2. La condition s'écrit :

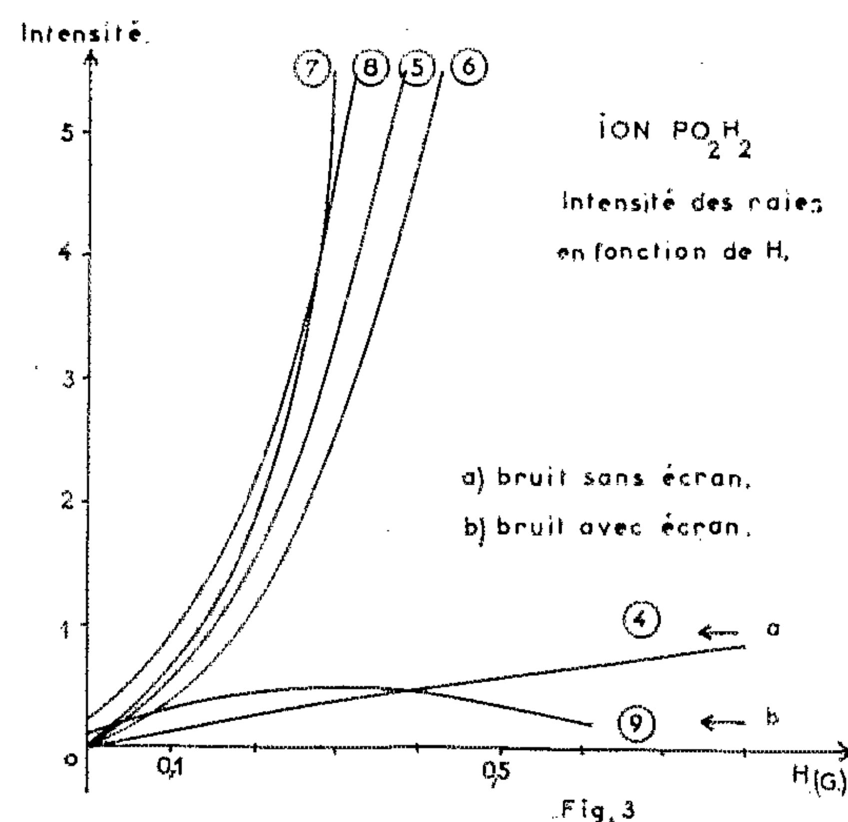
$$5\cos^2\alpha = 1 \qquad \text{ou} \qquad \operatorname{cotg}\alpha = \frac{1}{2}.$$

On retrouve les conditions d'Helmholtz habituelles et le développement devient

$$H_r = \frac{I}{d} \frac{4}{5\sqrt{5}} \left[1 - \left(\frac{d}{a}\right)^3 5\sqrt{5}\, \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + 2\mu_2} \right] - \frac{I}{d} \frac{36}{625\sqrt{5}} \left[1 - \left(\frac{d}{a}\right)^{11} 15\,625\sqrt{5}\, \frac{\mu_1 - \mu_2}{5\mu_1 - 6\mu_2} \right] \frac{r^4}{d^4}.$$

L'homogénie du champ est donc conservée tant que le facteur introduit par le blindage dans le terme en r^4 est petit devant 1. Cela est toujours réalisé même lorsque la sphère est tangente aux bobines d'Helmholtz.

2. *Appareillage. Résultats expérimentaux.* — Pour des raisons de commodité expérimentale le blindage est constitué de deux cubes concentriques



en mu-métal de 1 mm d'épaisseur, dont les arêtes ont respectivement 60 et 70 cm de longueur. La précision dans la représentation par le modèle sphérique pourrait être évaluée par des calculs à la machine mais on s'est contenté ici de vérifier que l'homogénie n'était pas pour cela

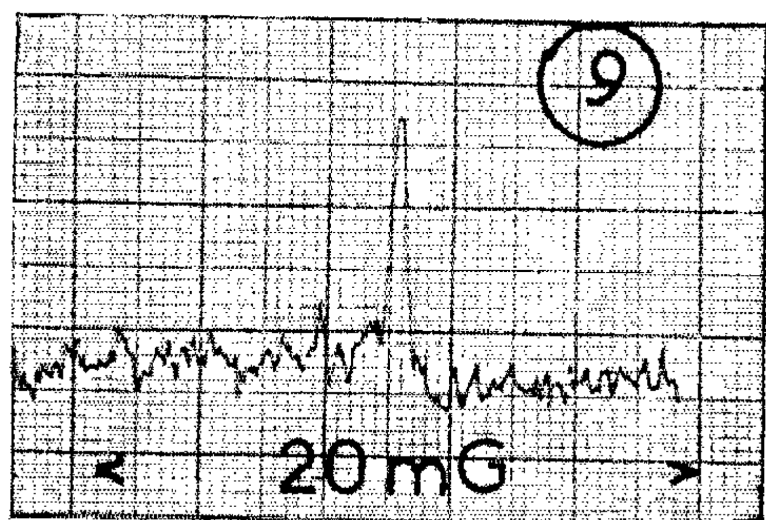


Fig. 4.
ν = 2 025 Hz; H = 245 mgauss.

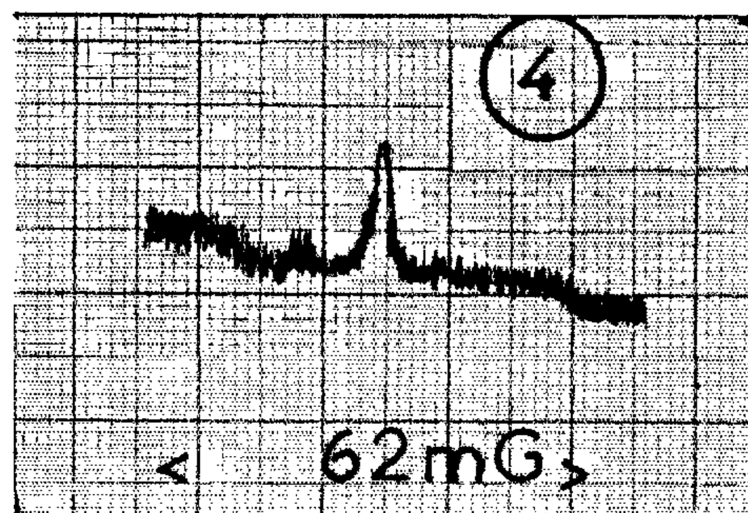


Fig. 5.
ν = 2 025 Hz; H = 925 mgauss.

perturbée : la largeur des raies fines observables avec et sans blindage ne change pratiquement pas d'un cas à l'autre.

La présence de ce blindage permet de réduire la distance entre l'électro-aimant de polarisation et la sonde de résonance et de diminuer ainsi le temps de parcours de la solution d'hypophosphite de soude. Nous avons pu ainsi accroître le rendement de la polarisation de 50 %. Dans le même temps nous avons augmenté la vitesse de circulation du liquide grâce à

une pompe plus puissante, ce qui nous a permis d'accroître encore le rendement d'environ 65 %; il atteint donc actuellement la valeur de 0,5 alors qu'il n'était que de 0,2 lors des expériences d'Hennequin.

Corrélativement à cette augmentation de la polarisation, la présence du blindage permet de protéger efficacement le champ directeur contre les sources extérieures de fluctuations. On peut ainsi balayer le champ de résonance beaucoup plus lentement et augmenter considérablement la constante de temps du détecteur synchrone ($\times 5$). Le blindage actuel présente de nombreux joints, nous pensons qu'avec des cubes entièrement soudés cette constante de temps pourrait être encore notablement augmentée.

Par ailleurs nous avons calculé à la machine l'intensité des raies du spectre de l'ion hypophosphoreux; les résultats sont donnés sur la figure 3 en unités arbitraires, on a indiqué par les flèches *a* et *b* le niveau de bruit lors des expériences d'Hennequin et le niveau de bruit actuel. Ces indications sont assez schématiques car en réalité le niveau de bruit varie avec les fréquences et est donc différent pour chaque raie. Grâce à l'amélioration apportée à l'appareillage nous avons pu observer la raie 9 (raie de combinaison) (*fig.* 4) dans un champ de 245,2 mg et la raie 4 (raie du phosphore) (*fig.* 5) dans un champ de 925 mg : à la fréquence de 2 025,6 Hz; ces résultats nous conduisent à la valeur $J = 518 \pm 2{,}5$ Hz en bon accord avec les résultats d'Hennequin.

Nous avons d'autre part observé la raie 8 dans un champ d'environ 62 mgauss à la fréquence de 930 Hz et nous pensons pouvoir améliorer suffisamment la sensibilité pour mettre en évidence cette raie dans un champ directeur nul ou quasi nul et déterminer ainsi directement avec une grande précision la constante de couplage.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) HENNEQUIN, *Thèse*, Paris, 1961.

(2) DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur le facteur d'accélération des réactions thermonucléaires dans un plasma d'hydrogène très comprimé.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bobin**, transmise par M. Louis Néel.

Ayant déterminé l'abaissement de la barrière de potentiel dû aux électrons, nous calculons des facteurs d'accélération et des temps moyens de réaction dans les conditions stellaires.

Lorsque, dans un plasma totalement ionisé, deux ions sont susceptibles de produire une réaction de fusion, ils doivent franchir par effet tunnel, une certaine barrière de potentiel électrostatique. Si des électrons sont présents, ils vont provoquer par leur charge négative un abaissement de cette barrière d'autant plus grand que leur densité n_e (cm^{-3}) sera plus élevée. D'où une accélération du processus thermonucléaire par laquelle on peut expliquer des propriétés des naines blanches et des novae [(1), (2)], lorsque ces réactions intéressent les éléments de la deuxième ligne du tableau de Mendeleev.

Examinons ce qui se passe dans un gaz d'hydrogène contenant n ions par centimètre cube : la probabilité de présence d'un électron dans une sphère de rayon $a = [(4\pi/3)\,n]^{-1/3}$, distance moyenne entre les ions, est égale à 1 et si nous faisons l'hypothèse plausible dans les conditions stellaires (électrons dégénérés) que la densité n_e est uniforme, la probabilité pour qu'un électron se trouve dans une sphère de rayon R ($R < a$) autour d'un ion, est égale à $(4\pi/3)\,R^3/n_e$. Dans ce cas, la probabilité de présence étant la même en tout point de cette sphère, l'énergie potentielle entre deux ions de charge Z_1e et Z_2e, distants de r, s'obtient immédiatement sous la forme [(1), (3)] :

$$Z_1 Z_2 e^2\left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2R} + \frac{r^2}{2R^3}\right) \qquad (r < R),$$

$$0 \qquad (r > R).$$

Négligeant le troisième terme, l'abaissement de la barrière qui correspond à une énergie supplémentaire de l'ion incident est égal à

$$E_s = \frac{3e^2}{2R} \quad \text{dans l'hydrogène.}$$

La contribution correspondant au nombre de réactions est de la forme

$$\mathcal{N}_{cm^{-3}} = \left[2n_e\frac{4\pi R^3}{3}\right]\left[\frac{n^2}{2}\langle\sigma\{E + E_s(R)\}\,v(E)\rangle\right],$$

où le deuxième crochet est la probabilité de réaction : la section efficace est prise en tenant compte de l'énergie supplémentaire $E_s(R)$ et l'on fait la moyenne de la quantité σv sur la distribution de Maxwell des vitesses $v(E)$ des ions à la température T du milieu.

Les sections efficaces de fusion à basse énergie des isotopes de l'hydrogène obéissent à des lois de Gamov :

$$\sigma = \frac{C}{E} e^{-\frac{B}{\sqrt{E}}},$$

B et C étant deux constantes caractéristiques de l'interaction considérée et le nombre de réactions est ordinairement égal à

$$\mathcal{N}_{0_{\mathrm{cm}^{-3}}} = \frac{n^2}{2} K \frac{2C}{m^2} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{B}{\sqrt{E}}} dE \sim \frac{n^2 KC}{m^2} 2kT \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{B}{2\sqrt{kT}} \right)^{\frac{1}{3}} e^{-3\left(\frac{B}{2\sqrt{kT}}\right)^{\frac{2}{3}}},$$

où K dépend de la température et de la masse réduite m. La quantité sous le signe $\int$ admet un maximum très aigu pour une énergie $E_0 = (BkT/2)^{2/3}$ à partir de laquelle il est possible de calculer une valeur approchée du facteur d'accélération.

Définissons en effet un rayon R_M par

$$\int_{\lambda_c}^{R_M} 4\pi R^2 \sigma[E(R)]\, dR = \frac{4\pi R_M^3}{3} \sigma(E_0)$$

(λ_c étant la longueur d'onde de Compton) ce qui donne très grossièrement pour toutes les réactions que nous envisagerons :

$$R_M \sim 10 R_0 = 10 \frac{3e^2}{2E_0};$$

le nombre de réactions tenant compte de la présence des électrons dans une sphère de rayon R_M autour de l'un ou l'autre ion est approximativement :

$$\mathcal{N}_{1_{\mathrm{cm}^{-3}}} = \frac{4\pi R_M^3}{3} n_e n^2 \frac{KC}{m^2} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{B}{\sqrt{E+E_0}}} \frac{2E\,dE}{E+E_0} \sim \frac{4\pi R_M^3}{3} n_e n^2 \frac{2KC}{m^2 E_0} [2(3kT)^2]\, e^{-\frac{B}{\sqrt{E_0}}},$$

si l'on remarque qu'une valeur approchée de l'intégrale est dans le cas où l'on a $kT \ll E_0$:

$$2\int_0^{3kT} e^{-\frac{B}{\sqrt{E_0}}} \frac{2E\,dE}{E_0},$$

le facteur d'accélération sera dans cette approximation :

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{N}_0} = 72 n_e \sqrt{\frac{\pi}{3}} R_M^3 \frac{kT}{E_0} \frac{e^{3\left(\frac{B}{2\sqrt{kT}}\right)^{\frac{2}{3}} - \frac{B}{\sqrt{E_0}}}}{\left(\frac{B}{2\sqrt{kT}}\right)^{\frac{1}{3}}} \sim 148 R_M^3 \frac{\sqrt{kT}}{B} e^{\frac{0{,}64\,B}{B\,kT^{\frac{1}{3}}}}.$$

Nous avons calculé la quantité $\mathcal{R}/n_e$ à diverses températures pour les réactions du cycle proton-proton ainsi que pour D + D et D + T (tableau I) :

TABLEAU I.

T° K	10^6.	2.10^6.	5.10^6	10^7.	2.10^7.
Réaction H + H	$2,12.10^{-21}$	$6,75.10^{-23}$	$1,64.10^{-24}$	$9,31.10^{-26}$	$1,55.10^{-26}$
» H + D	$3,84.10^{-21}$	$1,08.10^{-21}$	$1,78.10^{-24}$	$1,66.10^{-25}$	$1,71.10^{-26}$
» $H_e^3 + H_e^3$	$8,35.10^{-9}$	$1,27.10^{-12}$	$3,54.10^{-18}$	$3,08.10^{-18}$	$2,47.10^{-22}$
» D + D	$1,33.10^{-20}$	$2,51.10^{-22}$	$3,10.10^{-24}$	$1,97.10^{-25}$	$1,77.10^{-26}$
» D + T	$3,34.10^{-20}$	$6,40.10^{-22}$	$4,42.10^{-24}$	$2, 7.10^{-25}$	$2,05.10^{-26}$

Nous en tirons de nouvelles valeurs des temps moyens des réactions du cycle proton-proton dans des conditions stellaires ($n_e = 6.10^{25}$ cm^{-3}) à partir des taux de fusion donnés par Pecker et Schatzmann [4] (tableau II).

TABLEAU II.

T° K	10^6.	2.10^6.	5.10^6.	10^7.	2.10^7.
H + H	$6,1.10^{13}$ ans	$7,7.10^{11}$ ans	$2,1.10^{10}$ ans	$7,4.10^{9}$ ans	$1,6.10^{9}$ ans
H + D	$2,5.10^{4}$ s	$8,3.10^{2}$ s	26 s	3,4 s	0,9 s
$H_e^3 + H_e^3$	$6,7.10^{16}$ ans	$1,5.10^{8}$ ans	$3,7.10^{4}$ ans	2,1 ans	14,5 jours

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) E. SHATZMANN, *J. Phys. Rad.*, 9, 1946, p. 46.

(2) A. W. G. CAMERON, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 916.

(3) V. ERMA, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1784.

(4) J. C. PECKER et E. SCHATZMANN, *Astrophysique générale*, Masson, Paris, 1959.

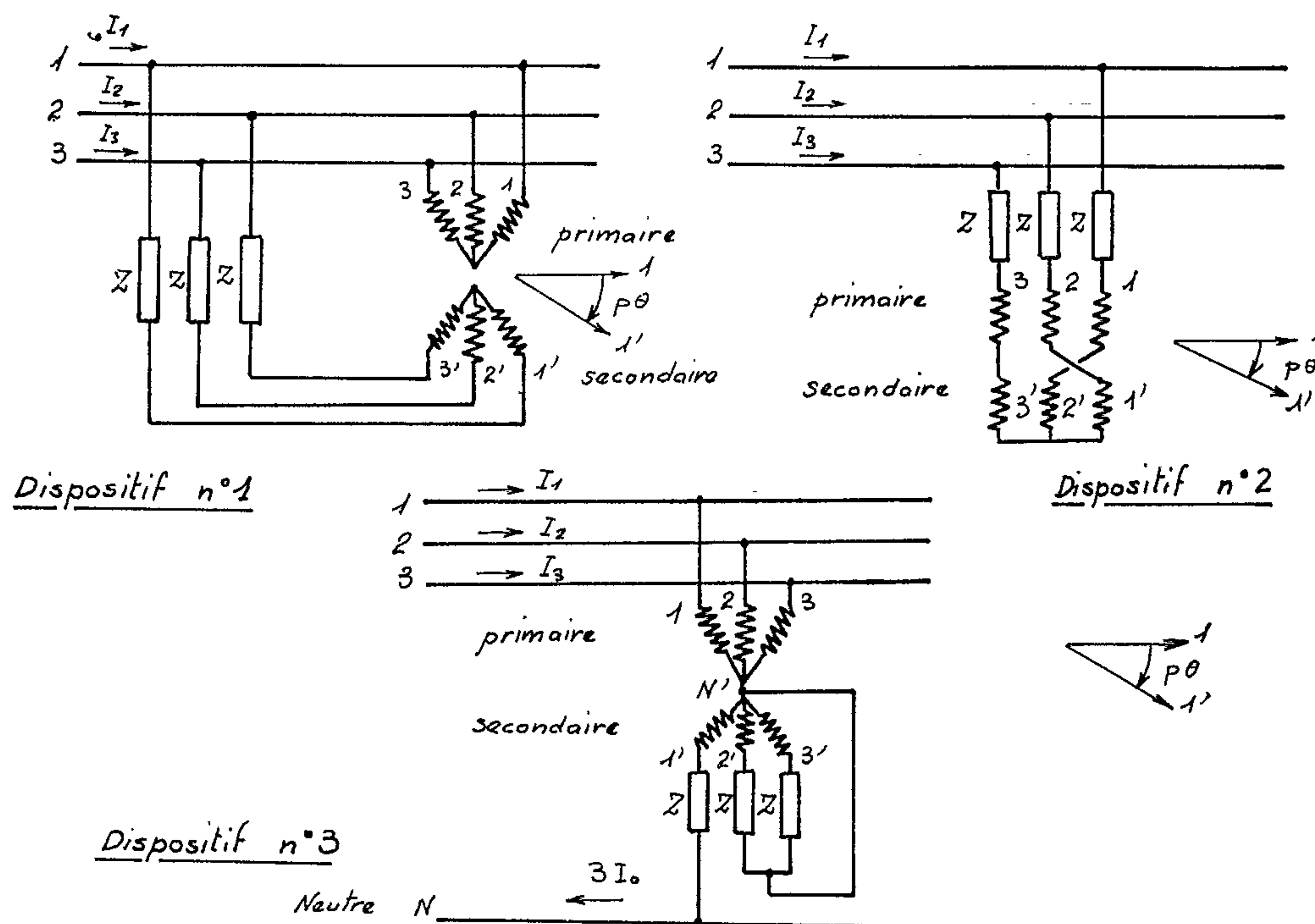
(*Commissariat à l'Énergie Atomique*, B. P. n° 162, *Paris*, 15e.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le fonctionnement dissymétrique d'un transformateur à champ tournant et son application à l'équilibrage en courant des réseaux polyphasés.* Note (*) de M. **Bernard Trannoy**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur propose des montages qu'il a réalisés à l'aide d'un transformateur à champ tournant triphasé et qui absorbent, soit une composante inverse, soit une composante homopolaire des courants, toutes deux facilement réglables en module et en phase. Ces dispositifs ont donc l'avantage de permettre d'équilibrer en courant le réseau triphasé auquel ils sont connectés, tandis que leur utilisation peut être étendue aux réseaux polyphasés dont le nombre de phases est quelconque.

Considérons un transformateur à champ tournant triphasé dont les enroulements 1, 2, 3 du primaire et 1', 2', 3' du secondaire se succèdent dans l'espace et dans le sens direct avec un décalage de $2\pi/3p$, $2p$ étant le nombre de pôles de cet appareil; soient $p\theta$ le décalage électrique entre l'axe de l'enroulement 1 du primaire et l'axe de l'enroulement 1' du secondaire, $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ les selfs inductances cycliques du primaire et du secondaire, $\mathcal{M}$ la mutuelle inductance cyclique entre le primaire et le secondaire, $\mathcal{N}_2$ l'inductance de fuites totale ramenée au secondaire.

A l'aide de ce transformateur, réalisons les montages représentés sur la figure, montages qui font intervenir chacun trois impédances identiques Z.



Les tensions du réseau sont supposées équilibrées et de composante directe V. Si nous négligeons les résistances des enroulements et l'impédance de la ligne et si nous supposons les circuits magnétiques non saturés et les forces magnétomotrices à répartition sinusoïdale, le calcul des composantes symétriques des courants I_1, I_2, I_3 absorbés par ces dispositifs nous donne :

	Dispositif n° 1.	Dispositif n° 2.	Dispositif n° 3.
Composante directe des courants I_d..........	$V\dfrac{Z+j(\mathcal{L}_1+\mathcal{L}_2)\omega}{j\mathcal{L}_1\omega(Z+j\mathcal{N}_2\omega)}$	$V\dfrac{Z+j(\mathcal{L}_1+\mathcal{L}_2)\omega}{(Z+j\mathcal{L}_1\omega+j\mathcal{L}_2\omega)^2+4\mathcal{M}^2\omega^2}$	$V\dfrac{Z+j\mathcal{L}_2\omega}{j\mathcal{L}_1\omega(Z+j\mathcal{N}_2\omega)}$
Composante inverse des courants I_i.......	$-2V\dfrac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\dfrac{(\cos p\theta+j\sin p\theta)}{(Z+j\mathcal{N}_2\omega)}$	$-2V\dfrac{j\mathcal{M}\omega(\cos p\theta+j\sin p\theta)}{(Z+j\mathcal{L}_1\omega+j\mathcal{L}_2\omega)^2+4\mathcal{M}^2\omega^2}$	o
Composante homopolaire des courants I_0.	o	o	$-\dfrac{V}{3}\dfrac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\dfrac{(\cos p\theta+j\sin p\theta)}{(Z+j\mathcal{N}_2\omega)}$

Si nous négligeons les fuites magnétiques et si nous supposons le primaire et le secondaire électriquement identiques, ces résultats se simplifient et deviennent :

	Dispositif n° 1.	Dispositif n° 2.	Dispositif n° 3.
I_d.............	$\dfrac{V}{j\mathcal{L}\omega}+\dfrac{2V}{Z}$	$V\dfrac{Z+2j\mathcal{L}\omega}{Z(Z+4j\mathcal{L}\omega)}$	$\dfrac{V}{j\mathcal{L}\omega}+\dfrac{V}{Z}$
I_i.............	$-\dfrac{2V}{Z}(\cos p\theta+j\sin p\theta)$	$-2V\dfrac{j\mathcal{L}\omega(\cos p\theta+j\sin p\theta)}{Z(Z+4j\mathcal{L}\omega)}$	o
I_0.............	o	o	$-\dfrac{V}{3Z}(\cos p\theta+j\sin p\theta)$

Ces dispositifs absorbent une composante directe des courants indépendante de $p\theta$. Les dispositifs 1 et 2 absorbent en outre une composante inverse des courants dont le module $|I_i|$ est réglable avec Z et la phase φ_i, avec $p\theta$, tandis que le dispositif n° 3 absorbe une composante homopolaire des courants, donc le module $|I_0|$ et la phase φ_0 sont réglables de la même façon. On peut ajuster cette composante inverse et cette composante homopolaire à la valeur désirée et, en particulier, faire en sorte qu'elles deviennent égales et opposées en phases à celles existant initialement sur le réseau déséquilibré.

Afin de vérifier ces résultats théoriques, nous avons utilisé un transformateur à champ tournant bipolaire, primaire et secondaire 220 V entre phases, 2,6 kVA. Les impédances Z sont des résistances R. Les résultats théoriques et expérimentaux groupés dans le tableau ci-après sont en bonne concordance.

Ces dispositifs ont été généralisés aux réseaux polyphasés dont le nombre de phases q est quelconque. Il est possible de mettre en jeu une composante directe des courants d'ordre k quelconque pour une combi-

naison convenable des q impédances Z et q enroulements primaire et secondaire. On obtient différents montages suivant que q et k sont ou non premiers entre eux et pour certaines valeurs particulières de k.

			Théorique.		Expérimental.		Théorique.		Expérimental.	
	$p\theta$ (°).	R (Ω).	I_i (A).	φ_i (°).	I_i (A).	φ_i (°).	I_d (A).	φ_d (°).	I'_d (A).	φ'_d (°).
Dispositif n° 1	0......	87	3,22	179	3,13	178	4,60	−22	3,93	−25
	0......	63,5	4,40	178	4,33	177	5,14	−17	4,96	−17
	90......	87	3,22	89	3,17	88	4,00	−22	3,90	−24
Dispositif n° 2	0......	63,5	0,98	−172	0,97	−175	1,15	−10	1,10	− 9
	0......	27,8	2,24	−178	2,23	+179	2,36	− 6	2,30	− 5
	90......	63,5	0,98	+ 98	0,98	+ 94	1,15	−10	1,10	− 9

			Expérimental (méthode graphique)		Théorique.		Mesure.	Expérimental.		Théorique.	
	$p\theta$ (°).	R (Ω).	$3 I_0$ (A).	φ_0 (°).	$3 I'_0$ (A).	φ'_0 (°).	$3 I_0$ (A).	I_d (A).	φ_d (°).	I'_d (A).	φ'_d (°).
Dispositif n° 3	0.....	87	1,60	− 5	1,65	0	1,64	2,6	−36	2,68	−34
	0.....	51	2,80	− 7	2,80	0	2,75	3,77	−27	3,82	−24
	+80.....	87	1,55	+75	1,65	+80	1,65	2,67	−36	2,68	−34

(*) Séance du 1er juin 1964.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 1er juin 1964.)

Note présentée le 25 mai 1964, de M. *Daniel Boussard*, Utilisation de la méthode des perturbations pour l'étude des structures accélératrices aux fréquences basses :

Page 5375, *au lieu de*

$$\begin{vmatrix} v_1 \\ i_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} v_{11} \\ i_1 \end{vmatrix},$$

lire

$$\begin{vmatrix} v_2 \\ i_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} v_1 \\ i_1 \end{vmatrix}.$$

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude expérimentale des transitions stimulées en cascade dans le mélange hélium-néon.* Note (*) de MM. **Roger der Agobian, Jean-Louis Otto, Roland Cagnard, et Rolland Echard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans des Notes précédentes [(1) à (4)], nous avions signalé l'observation de cascades de transitions stimulées dans le spectre d'un maser optique à large bande utilisant une décharge dans un mélange d'hélium et de néon. Pour déterminer la contribution de la transition initiale sur les différents éléments d'une cascade, nous avons introduit à l'intérieur de la cavité optique un absorbant sélectif qui élimine complètement la radiation à 3,39 μ sans produire d'atténuation détectable des transitions stimulées $2s - 3p$ et $2p - 2s$ étudiées. La vapeur de toluène (5) et l'éthane (6) ont déjà été utilisés; disposant de méthane, nous avons pu observer que ce gaz était particulièrement efficace puisqu'une cuve de longueur 10 cm contenant 600 torrs de ce gaz placée à l'intérieur de la cavité optique suffit à supprimer toute oscillation à 3,39 μ malgré le gain considérable de cette transition (il peut atteindre jusqu'à 15 dB/m dans nos conditions expérimentales). L'étude expérimentale a été conduite en s'attachant à la comparaison des puissances transportées dans le faisceau laser en présence et en l'absence d'oscillation à 3,39 μ; ceci en fonction de la pression pour les différentes transitions d'une cascade, la composition du mélange restant constante (mélange à 20 % de néon). Nous avons tout d'abord étudié la cascade connectant la transition $3p_4 - 3s_2$ à la transition $2p_4 - 2s_2$.

La figure 1 est un diagramme d'énergie qui montre les cascades étudiées et la figure 2 représente les variations d'intensité des trois raies de la première cascade. On remarquera sur cette figure que la raie à 1,15 μ présente deux maximums d'intensité nettement marqués. L'un de ces maximums (à environ 0,13 torr) coïncide assez sensiblement avec le maximum d'intensité à 3,39 μ, l'autre n'est pas très éloigné de celui obtenu pour la raie à 2,39 μ ($\simeq$ 0,1 torr). L'élimination de la radiation à 3,39 μ produit l'extinction de la raie à 2,39 μ dans tout le domaine de pression étudié et fait disparaître le maximum à 0,1 torr de la raie à 1,15 μ. Nous avons pu observer que la raie à 2,395 μ présente une absorption de 7dB/m dans nos conditions expérimentales comparables à celle publiée par d'autres auteurs [(6), (7)]. Il en résulte d'une part que l'oscillation à 2,395 μ est entièrement entretenue par l'émission stimulée à 3,39 μ et d'autre part que l'émission stimulée à 1,15 μ résulte de plusieurs modes de peuplement distincts. A basse pression, l'oscillation résulte principalement de la cascade alors qu'à haute pression l'oscillation est principalement entretenue par les collisions de seconde espèce des atomes de néon avec les

atomes métastables 2^3S de l'hélium; de façon similaire, l'oscillation à 3,39 μ est alimentée à partir du niveau métastable 2^1S de l'hélium (coïncidence des maximums).

Cependant une source de peuplement du niveau $2s_2$ doit être attribuée aux collisions électron-atome, cette réaction étant favorisée par l'hélium. La courbe en pointillé de la figure 2 obtenue dans le néon pur montre que cette réaction ne peut être négligée bien qu'elle ne soit pas prépondérante (maximums décalés).

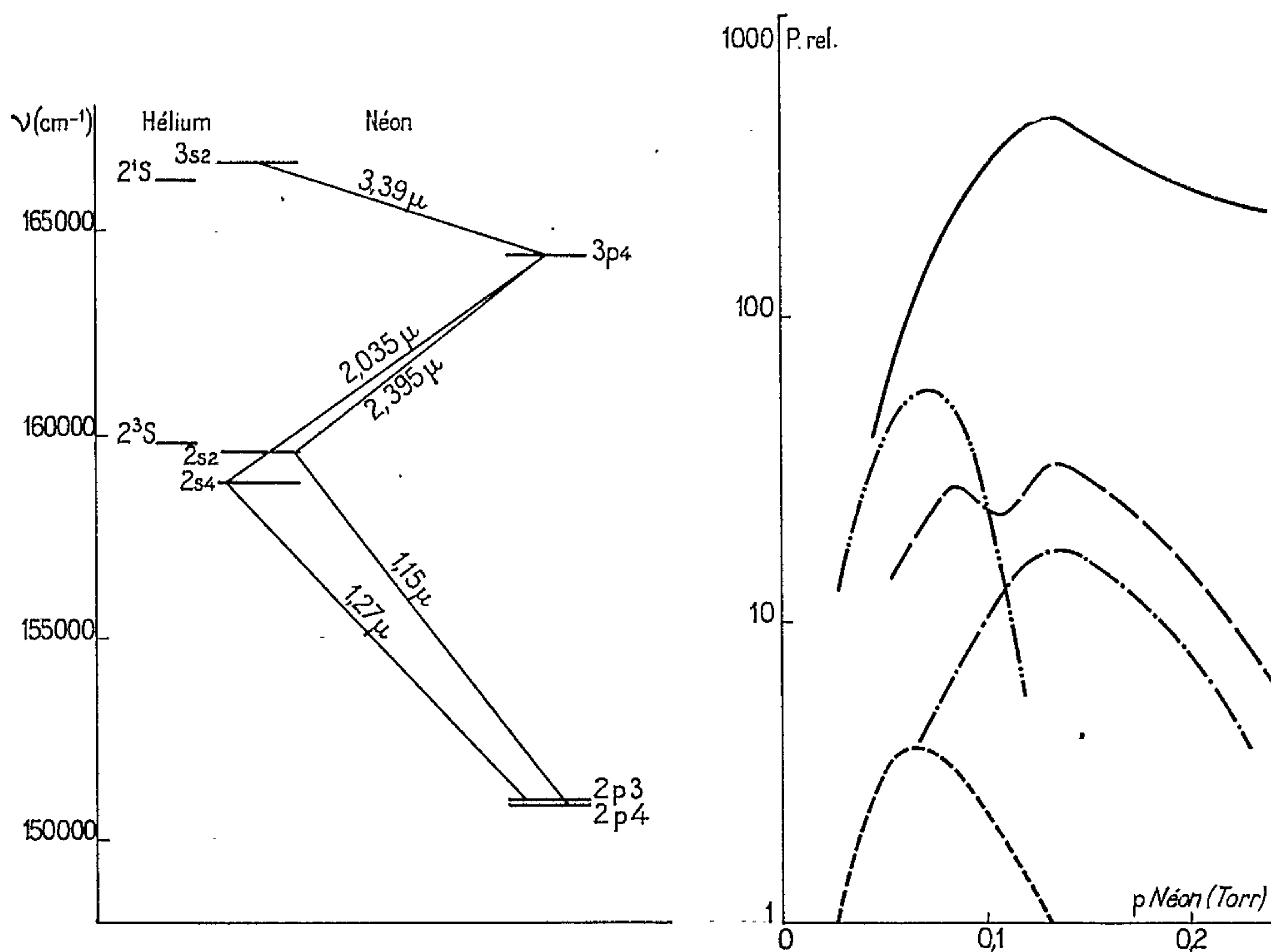


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cascades de transitions stimulées issues du niveau $3s_2$ du néon.

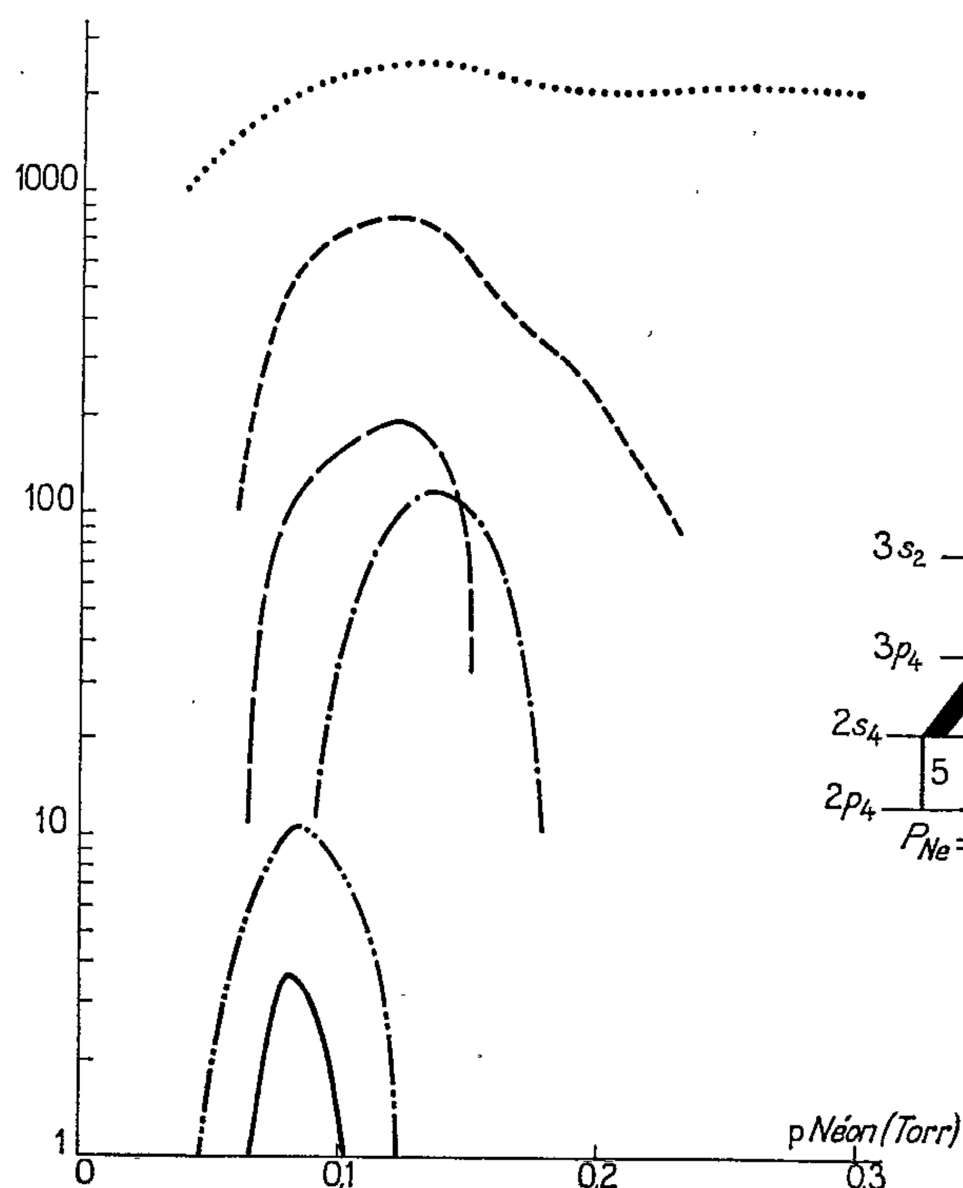
Fig. 2. — Intensité comparée des différentes transitions d'une cascade du néon. La disparition du premier maximum de la raie à 1,15 μ en présence de CH_4 montre clairement la contribution de la cascade au peuplement du niveau $2s_2$.

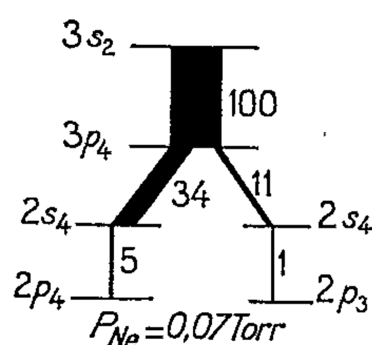
————	Transition	$3p_4 - 3s_2$; $\lambda = 3{,}39$ μ; He-Ne.
— - - —	»	$2s_2 - 3p_4$; $\lambda = 2{,}395$ μ; He-Ne.
— — —	»	$2p_4 - 2s_2$; $\lambda = 1{,}15$ μ; He-Ne.
— · —	»	$2p_4 - 2s_2$ avec CH_4; He-Ne.
- - - - - -	»	$2p_4 - 2s_2$; néon pur.

La situation est différente en ce qui concerne la seconde cascade étudiée ici, puisque la transition intermédiaire $2s_4 - 3p_4$ peut être obtenue en l'absence d'oscillation à 3,39 μ dans le mélange hélium-néon et également dans le néon pur ([8]); cependant, en présence d'oscillation à 3,39 μ, son intensité est considérablement renforcée comme on peut le voir sur la figure 3.

La raie à 1,27 μ (transition $2p_3 - 2s_4$) qui est la plus intense des transitions stimulées issues du niveau $2s_4$ dans nos conditions expérimentales ([9]) a un comportement analogue; très peu intense en l'absence d'oscillation à 3,39 μ (ceci probablement en raison d'un accroissement de la population du niveau $2p_3$ due à l'oscillation intense de transitions du groupe $2p - 2s$), son intensité est plus grande dans le néon pur (*fig.* 3) tout en restant cependant bien inférieure à celle obtenue sans méthane dans la cavité.

Un paramètre important de ces cascades de transitions stimulées est leur efficacité quantique. La figure 4 indique pour deux pressions différentes la fraction d'atomes qui produisent un, deux ou trois photons





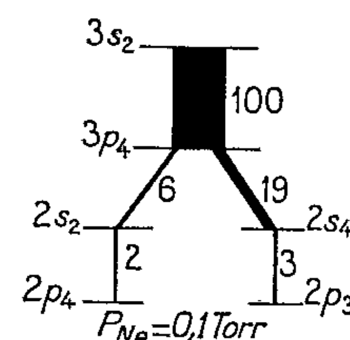


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Intensité comparée des raies à 3,39, 2,035 et 1,27 μ.
La population des niveaux $3p_4$ et $2s_4$ résulte en grande partie d'un peuplement sélectif par la cascade.

·········	Transition	$3p_4 - 3s_2$; $\lambda = 3{,}39$ μ; He-Ne.
- - - - - -	»	$2s_4 - 3p_4$; $\lambda = 2{,}035$ μ; He-Ne.
—— · ——	»	$2s_4 - 3p_4$ avec CH_4; He-Ne.
— — —	»	$2p_3 - 2s_4$; $\lambda = 1{,}269$ μ; He-Ne.
————	»	$2p_3 - 2s_4$ avec CH_4; He-Ne.
—— ·· ——	»	$2p_3 - 2s_4$; néon pur.

Fig. 4. — Rendement quantique des cascades de transitions stimulées.
On a déterminé à partir des mesures des puissances rayonnées,
en partant de 100 photons à 3,39 μ,
les nombres moyens de photons pour les deux cascades étudiées.

stimulés à partir du niveau $3s_2$. On y remarque que pour 100 atomes produisant une émission stimulée à 3,39 μ, environ la moitié émet un second photon d'une transition $2s - 3p$ et environ 5 seulement donnent lieu à l'émission de trois photons. Différentes causes de pertes peuvent être invoquées. Nous avons pu observer que les transitions radiatives issues de $3p_4$ et aboutissant aux niveaux $1s_2$ et $1s_4$ sont renforcées en présence d'oscillation à 3,39 μ; d'autre part, le niveau $3p_4$ se dépeuple par des collisions de seconde espèce ([10]) au profit des niveaux voisins. En ce qui concerne les niveaux $2s_2$ et $2s_3$ les pressions utilisées ici interdisent dans une très large mesure les pertes radiatives les connectant au niveau fondamental; on peut, comme pour les niveaux $3p$, invoquer des collisions de seconde espèce. De plus, la présence simultanée d'un grand nombre de transitions stimulées intenses provoque un accroissement sensible de la population des niveaux $2p$ par des collisions électroniques à partir des niveaux $1s$ fortement peuplés.

(*) Séance du 22 juin 1964.

([1]) R. Cagnard, R. der Agobian, R. Echard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.

([2]) R. der Agobian, J. L. Otto, R. Echard et R. Cagnard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3844.

([3]) J. L. Otto, R. Cagnard, R. Echard et R. der Agobian, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2779.

([4]) R. der Agobian, R. Cagnard, R. Echard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3661.

([5]) A. L. Bloom, W. E. Bell et R. C. Rempel, *Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 317.

([6]) M. J. Gerritsen et P. V. Goedertier, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 20.

([7]) R. Grudzinski, M. Paillette et J. Becrelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1452.

([8]) R. der Agobian, J. L. Otto, R. Cagnard et R. Echard, Communication présentée à la réunion du Groupe Optique et Spectroscopie de la Société française de Physique (18 janvier 1964).

([9]) La raie à 11525 Å bien qu'issue du même niveau subit une réduction notable d'intensité en présence d'hélium ([8]). De même, pour la cascade précédente, bien que plusieurs transitions stimulées soient issues du niveau $2s_2$, nous n'avons étudié que la plus intense.

([10]) La raie à 1,95 μ d'intensité plus faible et que nous avions précédemment attribuée à la transition $2s_5 - 3p_4$ est en réalité due à la transition $2s_5 - 3p_2$; les niveaux $3p_2$ et $3p_4$ sont extrêmement voisins ($\simeq$ 0,9 cm^{-1}), de sorte que des collisions de seconde espèce assurent le peuplement sélectif de $3p_2$ ([11]).

([11]) W. R. Bennett Jr, A. T. Pawlikowski et J. W. Knutson, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1964, p. 500.

(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Post-luminescence des raies atomiques de l'hydrogène introduit à l'état d'impureté dans les gaz rares.* Note (*) de M. **André Ricard**, présentée par M. Maurice Ponte.

On étudie la post-luminescence anormale de l'hydrogène en impureté dans un plasma d'hélium ou de néon excité en impulsions. Les paramètres caractéristiques du phénomène — intensité et constante de temps — dépendent, d'une part de la nature et des proportions du mélange, d'autre part des dimensions de l'échantillon et de la zone observée.

La post-luminescence (P-L) des gaz rares, observée après une excitation pulsée, est un phénomène bien connu qui présente l'intérêt de se produire en l'absence de champ extérieur. Après le pulse énergétique qui excite et ionise les molécules, il se produit une extinction suivie d'une nouvelle émission lumineuse à front raide et à décroissance lente. Nous avons constaté que l'hydrogène à l'état pur est dépourvu de P-L, mais que par contre, lorsqu'il est introduit à l'état d'impureté dans les gaz rares, les raies de la série de Balmer manifestent une P-L inhabituelle dont la durée est d'autant plus grande que l'hydrogène s'y trouve en quantité plus faible.

Nous indiquons ici les résultats obtenus avec des mélanges $He-H_2$ et $Ne-H_2$, sous la pression de 2 mm de mercure, excités par des impulsions radar. A cet effet, nous employons des tubes en pyrex remplis du mélange à étudier et traversant un guide d'onde rectangulaire perpendiculairement à son grand côté. L'excitation est produite par des oscillations à 3 000 MHz pendant 1 μs, la puissance crête est de 150 kW et la fréquence de répétition est de 300 Hz. Sous l'effet de cette excitation, le tube s'allume sur une distance de 1 m. On observe latéralement à l'intérieur ou à l'extérieur du guide d'onde avec un spectromètre à réseau muni d'un P. M. 56 U. V. P. L'intérêt du réseau est qu'il permet également avec le même montage l'observation en lumière totale.

Nous caractériserons les P-L par le rapport r de l'intensité I_0 du maximum de la P-L à sa valeur I observée pendant le pulse excitateur, par l'instant τ_0 où se produit ce maximum compté à partir du début de l'impulsion, par l'instant $\tau_{1/2}$ pour lequel l'intensité est réduite de moitié.

1. Mélange $Ne-H_2$. — Le tableau I compare les résultats obtenus dans le mélange avec ceux du gaz pur pour une observation à l'extérieur du guide.

Tableau I.

Tube de 9 mm *de diamètre.*

	$r = \frac{I_0}{I}$,	τ_0 (μs).	$\tau_{1/2}$ (μs).	$\Delta\tau = \tau_{1/2} - \tau_0$.
Ne + 2,1 % H_2, observation sur H_β....	0,5	4	26	22
Ne pur, observation en lumière totale...	0,068	11	21	10

2. Mélange He-H_2. — Dans les mélanges He-H_2, la P-L de H_β, comparée à celle obtenue dans les mélanges Ne-H_2, est beaucoup plus importante, mais décroît plus rapidement.

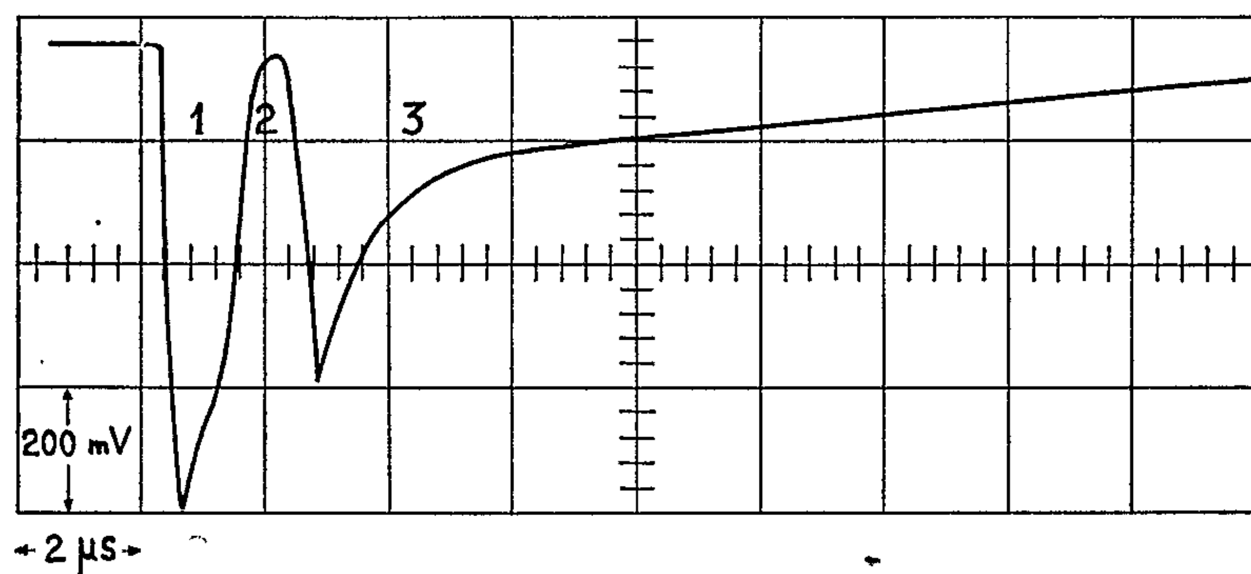


Fig. 1. — Raie He I 0,5875 μ de He pur à 2 mm de mercure.

Le tableau II indique les résultats correspondant à H_β obtenus avec un tube de 9 mm de diamètre observé à l'extérieur du guide. Dans les conditions de l'expérience, l'intensité et l'instant de maximum ne varient pas tant que la distance entre la zone observée et le guide ne dépasse pas 50 cm.

Tableau II.

	$r = \frac{I_0}{I}$.	τ_0 (μs).	$\tau_{1/2}$ (μs).	$\Delta\tau = \tau_{1/2} - \tau_0$.
6,25 % H_2	0,73	2	4,8	2,8
3,2 »	0,59	2	6	4
0,4 »	1,07	2	8	6
0,22 »	1,57	2	13	11

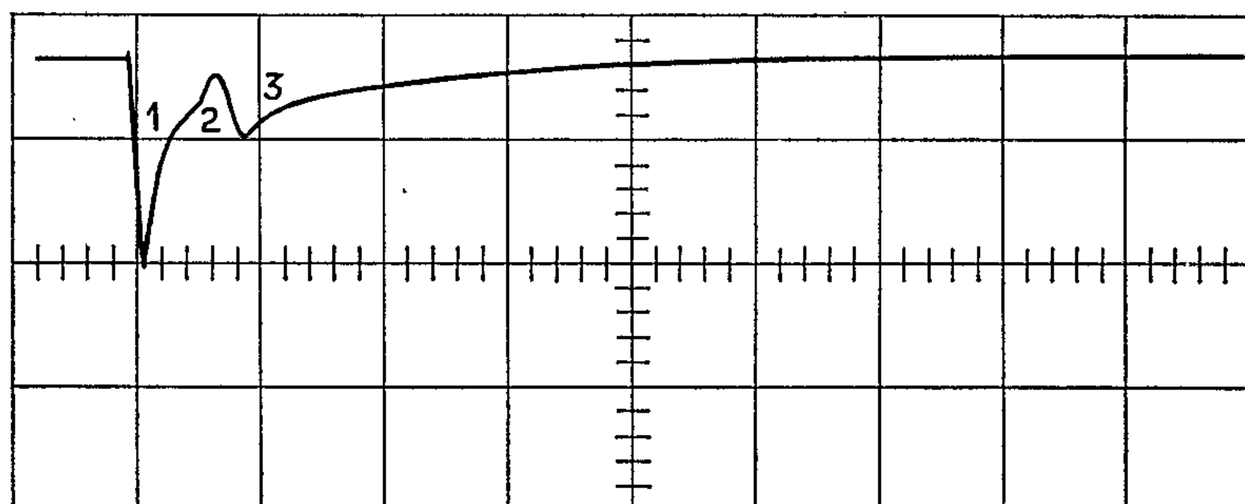


Fig. 2. — Raie He I 0,5875 μ du mélange He-H_2 à 6 % H_2.

Remarques. — Nous avons constaté en faisant varier le diamètre du tube que le rapport r et la constante de temps de décroissance de H_β (mesuré par $\Delta\tau$) dans le mélange He-H_2 passe par un maximum pour un tube de 12 mm de diamètre.

On porte dans le tableau III les résultats d'observations faites à l'intérieur du guide sur des tubes de 6, 9, 12, 15 mm de diamètre.

TABLEAU III.

Mélange $He + 3\,\%\ H_2$; *observation de* H_β.

Diamètre (mm).	$r = \frac{I_0}{I}$.	τ_0 (μs).	$\tau_{1/2}$ (μs).	$\Delta\tau = \tau_{1/2} - \tau_0$.
6	0,84	1,8	4,2	2,4
9	1,25	2	4,8	2,8
12	1,88	2	15	13
15	1,82	2	12	10

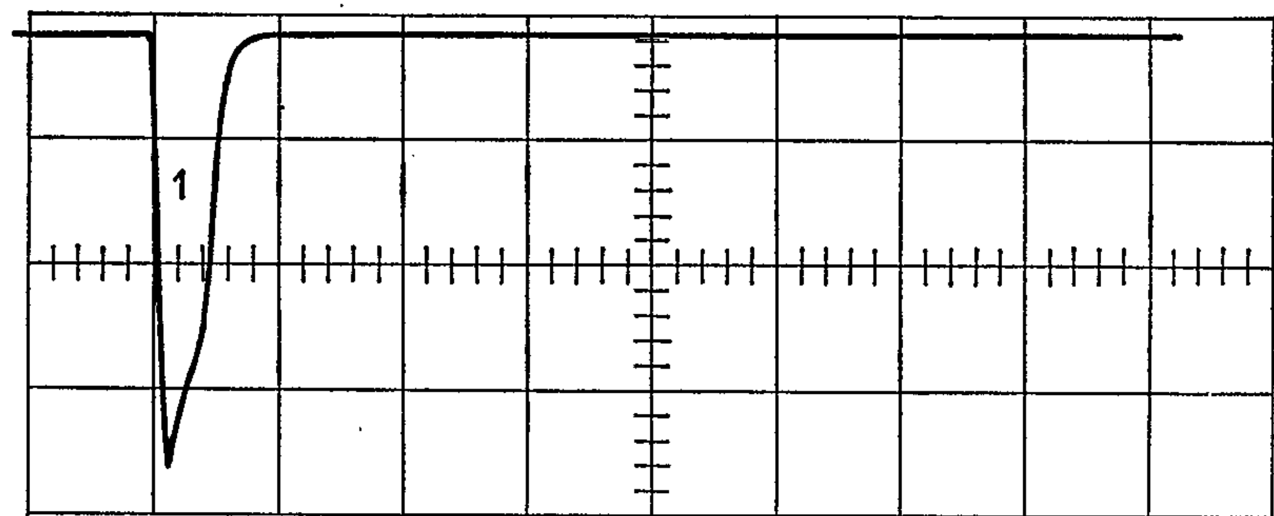


Fig. 3. — Raie H_β de l'hydrogène pur.

L'évolution des caractéristiques de la P-L lorsqu'on passe de l'intérieur à l'extérieur du guide permet de juger de l'homogénéité de la décharge. Pour des tubes de 3 et 6 mm de diamètre, la décharge est homogène dans tout le tube. Des différences apparaissent lorsqu'on augmente le diamètre

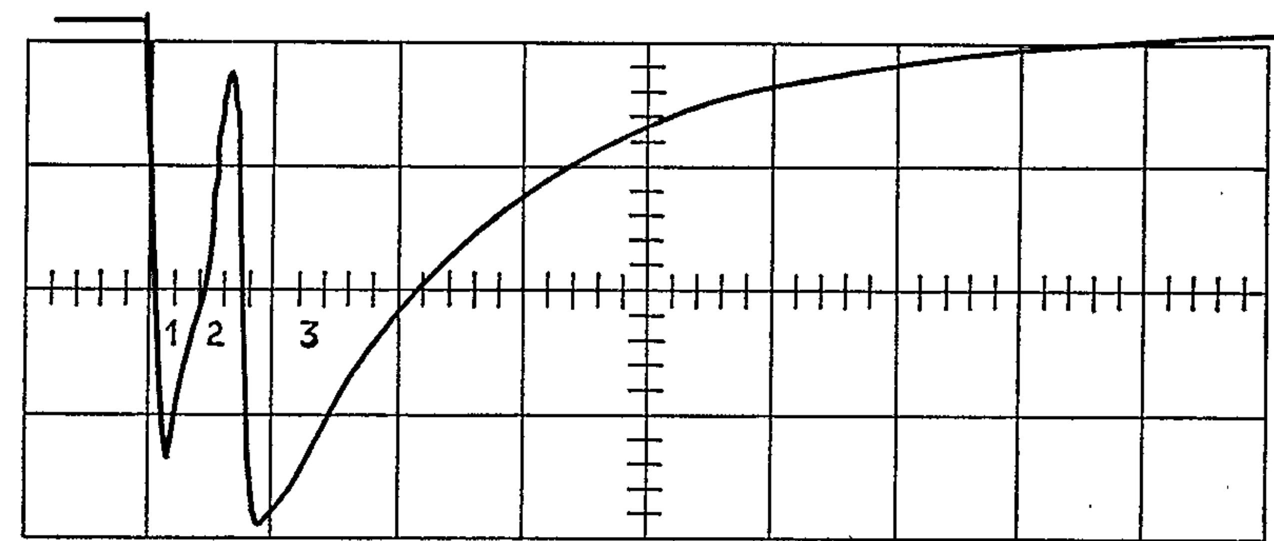


Fig. 4. — Raie H_β du mélange $He-H_2$ à 6 % H_2.

du tube et l'on observe alors une modulation de la P-L sous l'effet d'une onde de choc transversale, créée par l'excitation U. H. F.

L'étude se poursuit avec l'ensemble des gaz rares afin de déterminer l'influence du poids moléculaire sur l'instant d'apparition de la P-L.

Conclusion. — Les principaux avantages de ces P-L d'impuretés sont, outre leur originalité :

1° Une intensité plus importante et s'étalant beaucoup plus dans le temps que dans le cas des gaz rares purs;

2° La possibilité de mesurer la température d'un mélange par l'élargissement Doppler des raies de l'impureté, les profils n'étant pas faussés par l'autoabsorption.

Les oscillogrammes ci-dessus sont relatifs à un tube de 9 mm de diamètre observé à l'intérieur du guide.

Les différentes phases du phénomène sont :

1. émission lumineuse synchrone au pulse U. H. F. excitateur;
2. extinction;
3. post-luminescence.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(*Sud-Aviation DT/CS, 40, rue de l'Industrie, Courbevoie, Seine*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude de plusieurs niveaux de configuration* $5d^9 6s^2 6p$ *de l'atome de mercure.* Note (*) de MM. **Georges Goullet** et **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Louis Néel.

L'excitation d'atomes par électrons lents a permis de généraliser un certain nombre de méthodes optiques d'étude de niveaux atomiques. Des expériences de résonance magnétique (1), de dépolarisation magnétique (2) ont permis, en particulier, l'étude de nombreux niveaux atomiques (3). Le but de la présente Note est de compléter certains résultats partiels obtenus sur les niveaux de configuration $5d^9 6s^2 6p$ du mercure dont l'intérêt s'est accru depuis quelques temps, différentes raies issues de ces niveaux ayant été observées en émission stimulée.

Les résultats partiels suivants ont été obtenus précédemment lors des expériences par résonance magnétique (1) :

a. l'étude de la transition $5d^9 6s^2 6p\,^1D_2 - 7\,^3S_1$ (6 123 Å) a conduit à attribuer au niveau $5d^9 6s^2 6p\,^1D_2$ la durée de vie de $1{,}5 \pm 0{,}3.10^{-6}$ s;

b. Par observation de la transition $6\,^3D_3 - 6\,^3P_2$ (3 651 Å) une résonance magnétique correspondant pour les isotopes pairs au facteur de Landé $g = 1{,}247$ a été étudiée. Cette valeur, ainsi que les résultats obtenus lors de l'étude des isotopes impairs ont conduit à attribuer cette résonance à un niveau de configuration $^3F_4$ alimentant par cascade le niveau $6\,^3D_3$. Une durée de vie de $4{,}5 \pm 0{,}15.10^{-7}$ s a été déduite de l'étude de la largeur de ces raies de résonance.

c. Une résonance magnétique a été également étudiée par observation des transitions $7\,^3S_1 - 6\,^3P_2$ (5 460 Å), $7\,^3S_1 - 6\,^3P_1$ (4 358 Å) et $7\,^3S_1 - 6\,^3P_0$ (4 046 Å). Elle a été attribuée à un niveau de configuration $^3P_2$ alimentant le niveau $7\,^3S_1$. Une durée de vie de $2{,}1 \pm 0{,}08.10^{-7}$ s a été trouvée pour ce niveau.

Une identification plus précise de ces niveaux demande une étude des transitions alimentant par cascade les niveaux $7\,^3S_1$ et $6\,^3D_3$. Ces transitions sont pour la plupart dans l'infrarouge proche (*fig.* 1).

		λ (Å).
a.	$5d^9\ 6s^2 6p\,^3P_2 - 7\,^3S_1$	15 295
b.	$5d^{10} 6s\ 7p\,^3P_2 - 7\,^3S_1$	11 287
c.	$5d^{10} 6s\ 8p\,^3P_2 - 7\,^3S_1$	6 907
d.	$5d^9\ 6s^2 6p\,^3F_4 - 6\,^3D_3$	18 130
e.	$5d^{10} 6s\ 5f\,^3F_4 - 6\,^3D_3$	17 195
f.	$5d^{10} 6s\ 6f\,^3F_4 - 6\,^3D_3$	12 019

Le flux lumineux émis par nos cellules permettant l'excitation de la vapeur de mercure par électrons lents est très faible et l'étude de ces transitions infrarouges a nécessité l'emploi d'une cellule à sulfure de plomb

sélectionnée refroidie à sa température optimale de fonctionnement. Un monochromateur à réseau ouvert à $f/4$ permet de séparer les différentes transitions. La figure 2 montre le spectre obtenu et nous remarquons que les transitions *a* et *d* sont plus intenses respectivement que les transitions *b* et *e*, *f*.

Le taux de polarisation des raies émises dans la direction d'un champ magnétique perpendiculaire à la direction des électrons a été étudié et

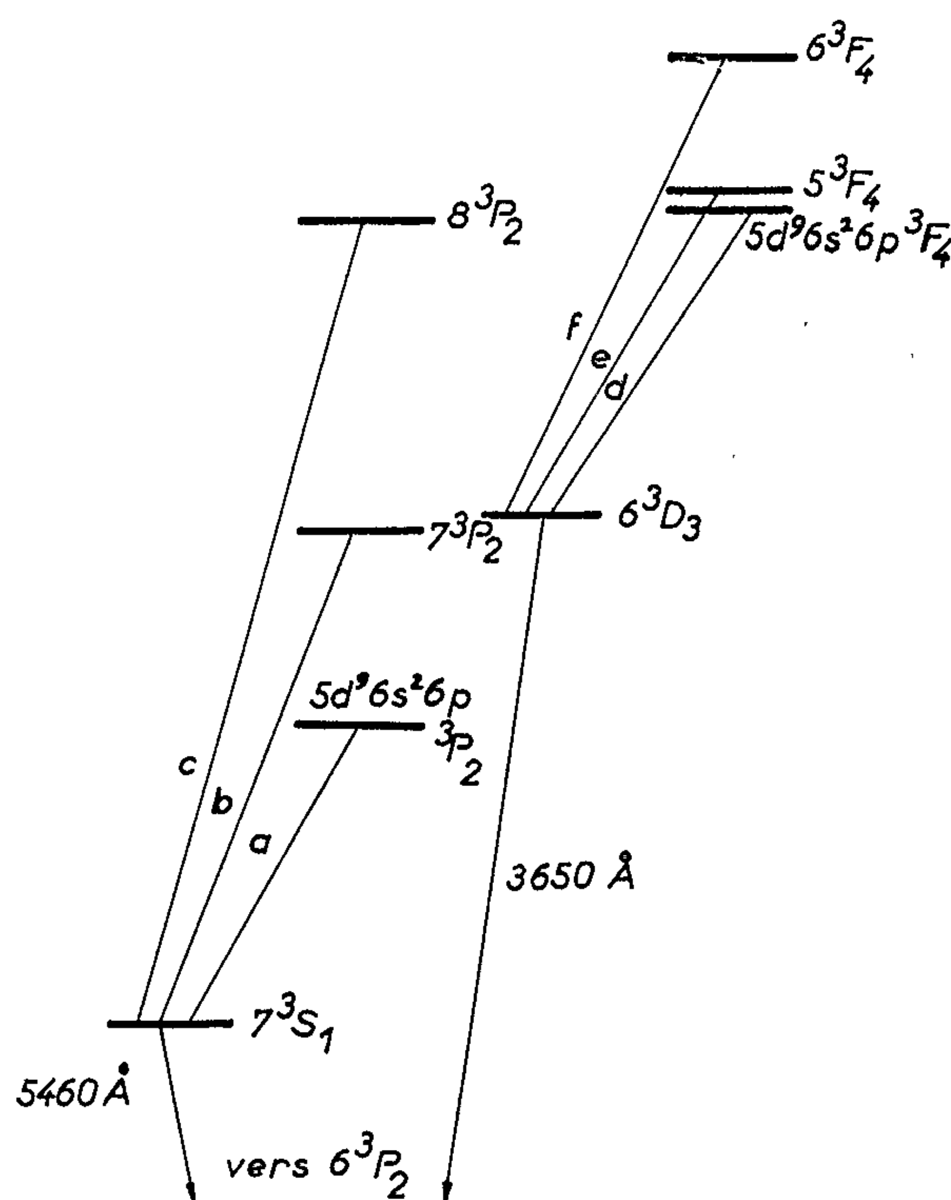


Fig. 1.

l'interprétation des courbes de dépolarisation magnétique ([3]) conduit aux durées de vie suivantes :

Raie étudiée.	Niveau.	Durée de vie (10^{-7} s).
a. $5d^9\ 6s^2\ 6p\ ^3P_2 - 7\,^3S_1$....	$5d^9\ 6s^2\ 6p\ ^3P_2$	$1,6 \pm 0,4$
b. $5d^{10}\ 6s\ 6p\ ^3P_2 - 7\,^3S_1$....	–	Rapport signal/bruit insuffisant
c. $5d^{10}\ 6s\ 8p\ ^3P_2 - 7\,^3S_1$....	–	Aucun signal détecté à l'aide d'un photomultiplicateur
d. $5d^9\ 6s^2\ 6p\ ^3F_4 - 6\,^3D_3$....	$5d^9\ 6s^2\ 6p\ ^3F_4$	$4,1 \pm 0,5$
e. $5d^{10}\ 6s\ 5f\ ^3F_4 - 6\,^3D_3$....	$5d^{10}\ 6s\ 5f\ ^3F_4$	$0,5 \pm 0,1$
f. $5d^{10}\ 6s\ 6f\ ^3F_4 - 6\,^3D_3$....	–	Rapport signal/bruit insuffisant

Une discussion théorique des phénomènes de transmission de cohérence ([4]) montre que lors d'une excitation électronique, l'interprétation des courbes de dépolarisation magnétique doit être faite avec prudence,

les phénomènes observés faisant intervenir tous les niveaux pouvant alimenter par cascade la transition observée. La comparaison avec les résultats des expériences de résonance magnétique permet d'éviter toute confusion.

En effet, l'effet de dépolarisation magnétique observé sur la transition *d* pourrait correspondre à la superposition de plusieurs effets liés à des niveaux alimentant par cascade le niveau $5d^9 6s^2 6p\, ^3F_4$. Ces niveaux ne peuvent être que des niveaux $^3G_{5,4,3}$ et $^3D_3$ dont les facteurs de Landé de 1,12; 1,05; 0,75 et 1,33 sont en désaccord avec la valeur du facteur

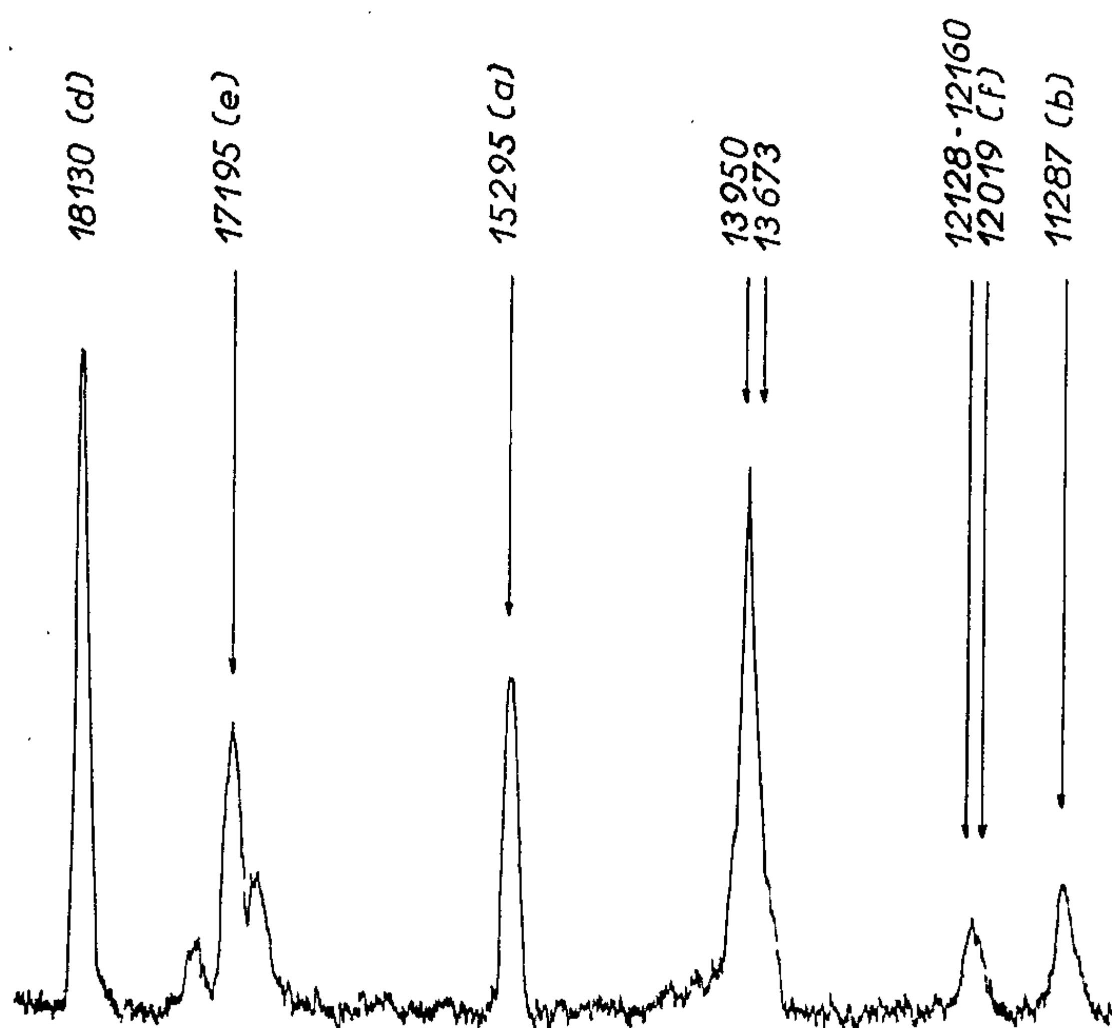


Fig. 2.

de Landé expérimental de 1,2475 obtenu par les expériences de résonance magnétique. L'effet de dépolarisation magnétique est donc bien lié au niveau $5d^9 6s^2 6p\, ^3F_4$ et l'accord entre les durées de vie obtenues par dépolarisation magnétique et résonance magnétique confirme ce point de vue. Des considérations analogues peuvent être faites au sujet du niveau $5d^9 6s^2 6p\, ^3P_2$.

La comparaison des expériences antérieures de résonance magnétique et des expériences de dépolarisation magnétiques de transition infrarouge nous permet donc de conclure :

a. La contribution des niveaux de configuration $5d^9 6s^2 6p$ aux effets de cascade précédemment étudiés est de beaucoup la plus importante et, en particulier, les résultats qui avaient été attribués précédemment au niveau 6^3F_4 à partir de données spectroscopiques anciennes (1, 3) doivent être en réalité attribués au niveau $5d^9 6s^2 6p\, ^3F_4$.

b. Nous pouvons prendre comme durée de vie des niveaux de configuration $5d^9 6s^2 6p$:

$5d^9 6s^2 6p\, ^1D_2$......	$1,60 \pm 0,16.10^{-6}$ s	(résonance magnétique)
$5d^9 6s^2 6p\, ^3P_2$... ..	$1,6 \pm 0,4 .10^{-7}$ s	(résonance magnétique
$5d^9 6s^2 6p\, ^3F_4$......	$4,50 \pm 0,2 .10^{-7}$ s	et dépolarisation magnétique)

Les transitions *a* et *d* ont été récemment observées en émission stimulée ([5]). Nous pouvons remarquer, d'après nos résultats, que la durée de vie des niveaux supérieurs, beaucoup plus longue que celle des niveaux inférieurs, favorise l'obtention d'une inversion de population. D'autre part, connaissant les durées de vie des niveaux $6\,^3D_3$ et du niveau de configuration $^3F_4$, l'amplitude du signal de résonance magnétique du niveau $^3F_4$ détecté par effet de cascade a permis de déterminer les populations relatives de ces deux niveaux lors d'une excitation par électrons lents. Malgré les incertitudes liées à une connaissance imparfaite des probabilités d'excitation des différents sous-niveaux Zeeman, il avait été possible de conclure à l'existence d'une inversion de population ([6]). Nous devons donc souligner l'efficacité du bombardement par électrons lents pour exciter certains niveaux et réaliser dans certains cas favorables des inversions de population; les résultats obtenus récemment ([7]) confirment ce point de vue. Enfin, les valeurs des durées de vie que nous avons mesurées nous montrent qu'on peut espérer obtenir également une inversion de population permettant d'observer en émission stimulée la raie $5d^9 6s^2 6p\, ^1D_2 — 7\,^3S_1$ (6123 Å).

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) J.-C. Pebay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.

([2]) Mme A. Faure, Mlle O. Nedelec et J.-C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.

([3]) J.-C. Pebay-Peyroula et Mlle O. Nedelec, *Comptes rendus de la 3e Conférence internationale d'Électronique quantique*, Dunod, Paris, p. 287.

([4]) Mlle O. Nedelec, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5607.

([5]) R. A. Paananen et coll., *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 3148; J. D. Rigden et A. D. White, *Nature*, 198, 1963, p. 774; M. Armand et P. Martinot-Lagarde, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 867.

([6]) J. Brossel, Communication privée; J.-C. Pebay-Peyroula, *Magnetic Resonance of Atomic Levels excited by Electronic Impact (Proceedings of the Symposium on Basic Science in France and the United States*, octobre 1960, New York University Press, 1962, p. 93).

([7]) P. K. Tien, D. Mac Nair et H. L. Hodges, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 30.

(*Laboratoire de Physique générale, Université de Grenoble, Délégation Générale à la Recherche Scientifique.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Essai de détection et dosage du thiofène dans le benzène par absorption infrarouge.* Note (*) de Mme **Marlène Charbonnier** et M. **Clément Courty**, présentée par M. Jean Lecomte.

Par la méthode de compensation on peut doser de faibles quantités de thiofène dans le benzène, mais la méthode à l'isatine est néanmoins plus sensible, tout au moins dans nos conditions expérimentales.

Les spectres d'absorption infrarouge du benzène et du thiofène purs sont connus [(1) à (7)]. Il semblait intéressant de rechercher, par ces spectres, une méthode de détection et de dosage du second dans le premier.

Nous avons pour cela utilisé un spectrophotomètre à réseaux à double faisceau fonctionnant entre 2,5 et 16 μ (modèle Perkin-Elmer no 237), avec différentes cellules toutes en chlorure de sodium de 0,5 ou 0,05 mm d'épaisseur et à épaisseur variable permettant les mesures dites par compensation. Après avoir reproduit d'abord les spectres de nos deux corps purs, afin de rechercher quelles bandes d'absorption seraient les plus faciles à distinguer, nous avons choisi pour le benzène quatre bandes : 1480, 1819, 1965 et 3040 cm^{-1}; pour le thiofène sept bandes : 830, 1080, 1250, 1408, 1590, 1770 et 3120 cm^{-1}.

Un premier travail a consisté à chercher comment se modifiait le spectre du mélange des deux corps en fonction de la concentration en poids du thiofène. Les spectres se sont montrés d'une grande régularité, les densités optiques D, en particulier, obéissant à la loi de Beer-Lambert ont donné en fonction de la concentration des droites parfaites déterminées par la méthode des moindres carrés :

Bande 1080 : $D = 0,0171\,c + 0,0941$;
» 1408 : $D = 0,0167\,c + 0,2451$;
» 1590 : $D = 0,0044\,c + 0,0924$;
» 1770 : $D = 0,0007\,c + 0,0288$;

(*c* est la concentration de thiofène en poids) pour une épaisseur de cellule de 0,05 mm.

Ces droites sont valables pour les concentrations en thiofène allant de 0,5 à 95 %, mais on peut extrapoler jusqu'à 1 %.

Au-dessous de 1 % le spectre du mélange devient sans intérêt; il faut alors faire appel à la méthode de compensation. On place le benzène pur pour spectroscopie dans une cellule d'épaisseur variable, le mélange dans une cellule d'épaisseur 0,5 mm et l'on compense par variation de l'épaisseur assez facilement. Dès lors, de 0,1 à 1 % de thiofène on retrouve

encore une application correcte de la loi de Beer-Lambert avec les droites suivantes :

Bande 830 cm⁻¹ : $D = 0,263c - 0,034$;
» 1080 » : $D = 0,136c - 0,021$;
» 1250 » : $D = 0,188c - 0,032$;
» 1408 » : $D = 0,165c - 0,031$.

On peut descendre jusqu'à 0,2 %, mais guère en dessous. Remarquons que les coefficients angulaires des droites $D = f(c)$ concernant la compensation sont environ dix fois plus grands que ceux des droites construites à partir des spectres directs, ce qui leur confère une plus grande sensibilité. C'est la bande 830 cm^{-1} qui donne les meilleurs résultats. L'application aux benzènes du commerce n'a par contre rien donné, leur teneur en thiofène étant sans doute au-dessous de la limite inférieure de sensibilité de ce travail. L'Ouvrage de Grignard ([8]) attribue, en effet, au benzène ordinaire une teneur en thiofène comprise entre 0,1 et 0,2 %. Cependant, si les spectres par compensation des benzènes du commerce ne signalent pas la présence de thiofène, ils présentent quelques raies d'absorption (1375, 1460, 1745, 2 860 et 2 928 cm^{-1}) attribuables sans doute au toluène qui les possède. Néanmoins, par la méthode classique de l'isatine en milieu sulfurique, nous avons facilement décelé le thiofène dans le benzène ordinaire et même dans le benzène pour cryoscopie. Celui qui nous avait servi dans ces travaux, dit « pour spectroscopie », était, par contre, exempt de thiofène. Ajoutons que nous n'avons constaté dans tous ces spectres aucune association moléculaire entre les deux corps.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) J. Lecomte, *Hand. Phys.*, 26, 1958, p. 438-443.
([2]) H. Spedding, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 238, n° 1213, 1956, p. 245-255.
([3]) Bailey, Ingold, Poole et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1, 1946, p. 222-234.
([4]) Bailey, Hale, Ingold et Thompson, *J. Chem. Soc.*, 2, 1936, p. 931.
([5]) Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, p. 415-423.
([6]) A. Hidalgo, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 253.
([7]) A. Hidalgo, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 366-372.
([8]) V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, 4, 1937, p. 566.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les possibilités de réalisation d'un maser optique utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé.* Note (*) de M. **François Legay** et Mme **Nicole Legay-Sommaire**, présentée par M. Alfred Kastler.

On discute la possibilité de réaliser un maser optique par excitation vibrationnelle des gaz CO et CO_2 par l'azote activé. Une inversion de population est prévue pour les J élevés des raies des branches P pour les transitions $\Delta v = 1$ de CO et le coefficient d'amplification maximal est calculé. Une discussion semi-quantitative montre qu'il doit être possible d'atteindre une inversion de population totale des niveaux $00^0 1 \to 10^0 0$ et $00^0 1 \to 02^0 0$ dans le cas de CO_2.

Des expériences récentes ([1]) ont montré que les gaz CO, CO_2 et N_2O excités par l'azote activé par haute fréquence émettaient un spectre de luminescence dans la région de 4 à 5 μ. L'examen détaillé des résultats obtenus sur CO et CO_2 [([2]), ([3])] a permis d'éclaircir assez bien le mécanisme de cette luminescence. En particulier nous rappelons les points essentiels suivants : 1° la luminescence est provoquée par un transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote aux modes de vibrations des molécules CO ou CO_2 par collisions résonantes; 2° les niveaux vibrationnels et les niveaux rotationnels de CO excité sont séparément approximativement en équilibre de Boltzmann, définissant une température de vibration de 4 600°K et une température de rotation d'environ 400°K, dans les conditions expérimentales suivantes : $p_{N_2} = 7{,}2$ torr, p_{CO} variant de 0,1 à 3,8 torr. Cette technique ouvre une possibilité de réaliser des inversions de populations vibrationnelles. Nous allons discuter cette possibilité.

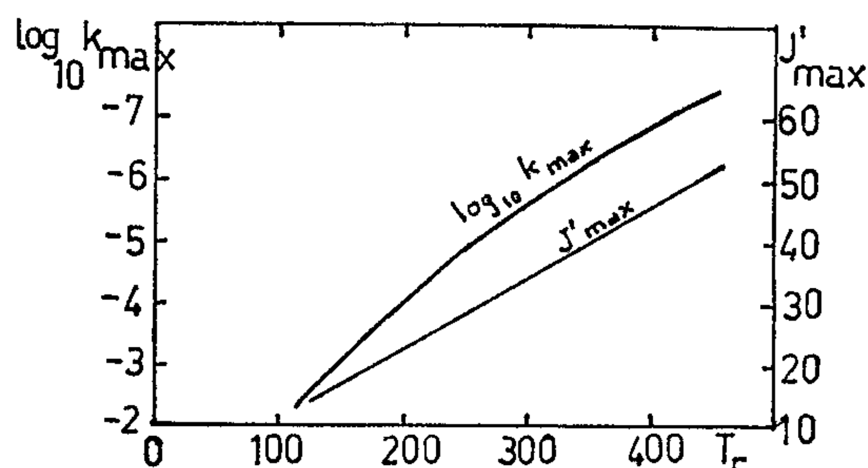
Polanyi en 1961 ([4]) avait fait remarquer que si la température de rotation d'une molécule est inférieure à la température de vibration on obtient une inversion de population pour les raies de la branche P d'une bande de vibration-rotation à partir d'un certain nombre quantique de rotation. Cette inversion « partielle » des populations de deux niveaux de vibration-rotation n'est pas observable aisément dans le cas des expériences de Polanyi et ses collaborateurs sur la chimiluminescence de HCl et HBr ([5]). Par contre dans nos expériences sur la luminescence de CO la situation semble beaucoup plus favorable étant donnée la très grande différence entre les deux températures et le fait que les niveaux de rotation restent en équilibre pour des J très élevés. Dans le cas de CO_2 nous manquons de données sur les populations des différents niveaux, mais une discussion semi-quantitative peut aider à éclaircir le problème, d'autant plus que très récemment, Patel, Faust et Farlane ([6]) ont obtenu un effet laser sur certaines raies des branches P des transitions $00^0 1 \to 10^0 0$ et $00^0 1 \to 02^0 0$ de CO_2. Patel ([7]) a calculé le coefficient d'amplification théorique dans les branches P et R expliquant le résultat obtenu.

Cas de CO. — Le coefficient d'amplification par centimètre entre deux niveaux d'une molécule s'écrit

$$k\,d\nu = \frac{h\nu_{is}}{c}\left(\mathrm{N}_s - \mathrm{N}_i\frac{g_s}{g_i}\right)\mathrm{B}_{s\to i}\mathcal{J}(|\nu - \nu_{is}|)\,d\nu,$$

où N_i et N_s sont le nombre de molécules présentes dans les niveaux inférieurs et supérieurs respectivement, g_i et g_s les degrés de dégénérescence respectifs de ces niveaux, ν_{is} la fréquence de la transition en cm^{-1}, $\mathrm{B}_{s\to i}$ le coefficient d'émission induite et $\mathcal{J}(|\nu-\nu_{is}|)$ la distribution de la probabilité de présence des fréquences ν dans la raie.

Nous traiterons le cas d'une molécule diatomique dont les niveaux de vibration et les niveaux de rotation sont en équilibre de Boltzmann définissant une température de vibration T_v et une température de rotation T_r. Nous supposerons que l'élargissement des raies est dû seulement à l'effet Doppler, ce qui est pratiquement le cas pour des



pressions ne dépassant pas quelques torr. Nous identifierons la température de translation à la température de rotation. Dans ces conditions, le coefficient d'amplification au centre d'une raie de vibration-rotation correspondant à une transition $\Delta v = 1$ s'écrit d'après les données qu'on trouvera dans (8) :

$$k_{\mathrm{P}} = \frac{p^{*}}{760}\,\frac{273}{\mathrm{T}_r}\,v'\mathrm{S}_{01}\left(\frac{mc^2}{2\pi k\mathrm{T}_r\nu^2_{v'\to v'-1}}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 - e^{-\frac{hc}{k\mathrm{T}_v}\nu_{v'\to v'-1}}\right)\frac{\mathrm{B}hc}{k\mathrm{T}_r}(\mathrm{J}'+1)\,e^{-\frac{hc}{k\mathrm{T}_v}\mathrm{G}_0(v')}.$$

$$e^{[-\mathrm{B}_{v'}\mathrm{J}'(\mathrm{J}'+1)+\mathrm{D}\mathrm{J}'^2(\mathrm{J}'+1)^2]\frac{hc}{k\mathrm{T}_r}}\left\{1 - e^{\frac{hc}{k\mathrm{T}_v}\nu_{v'\to v'-1}+[-2(\mathrm{J}'+1)\mathrm{B}_{v'-1}-\mathrm{J}'(\mathrm{J}'+1)(\mathrm{B}_{v'-1}-\mathrm{B}_{v'})+4(\mathrm{J}'+1)^3]\frac{hc}{k\mathrm{T}_r}}\right\},$$

où p est la pression partielle de CO excité, en torr; S_{01} l'intensité intégrée de la bande fondamentale exprimée en $\mathrm{cm}^{-2}.\mathrm{atm}^{-1}$ en supposant toutes les molécules dans l'état $v = 0$, B et D les constantes rotationnelles en cm^{-1}, v' et J' les nombres quantiques vibrationnel et rotationnel de l'état supérieur, et m la masse de la molécule. Nous avons négligé l'autoabsorption. Si les températures de rotation et de vibration sont égales, k_{P} est négatif quel que soit J', il y a absorption. Si $\mathrm{T}_r < \mathrm{T}_v$, k_{P} devient positif à partir d'une certaine valeur de J'. Pour éviter l'autoabsorption par les molécules non excitées il convient d'utiliser les transitions $2 \to 1$, $3 \to 2$, ... Le calcul de k_{P} a été fait pour les conditions les plus favorables

réalisées dans nos expériences, soient : $T_v = 4\,600^\circ K$, $p = 0{,}3$ torr, $v' = 2$, les constantes de CO utilisées sont celles données dans ([9]). Nous avons calculé les valeurs de J' donnant la valeur maximale de k_P pour plusieurs valeurs de T_r. Les valeurs de $k_{P\,max}$ et J'_{max} en fonction de T_r sont portées sur la figure 1. On voit que pour la température de rotation de nos expériences, soit $T_r = 400^\circ K$ le coefficient d'amplification maximal est environ 10^{-7} par centimètre et donc beaucoup trop faible pour permettre l'observation de l'effet laser. Par contre pour $T_r = 150^\circ K$ ce coefficient devient de l'ordre de 10^{-3} par centimètre, ce qui est largement suffisant pour l'observation d'un effet laser dans un résonateur optique d'une longueur de l'ordre du mètre. Cette température de 150°K doit pouvoir être atteinte en refroidissant les parois du tube à l'azote liquide, car l'on sait ([10]) que les temps de relaxation rotationnelle sont extrêmement courts, de l'ordre de 10^{-9} s à 1 atm et que par conséquent l'équilibre rotation-translation-paroi doit être atteint rapidement.

Cas de CO_2. — La molécule CO_2 possède trois modes de vibrations fondamentales : un mode symétrique de valence $\nu_1 = 1388\ cm^{-1}$, un mode de déformation $\nu_2 = 667\ cm^{-1}$ et un mode antisymétrique de valence $\nu_3 = 2\,349\ cm^{-1}$. D'après la discussion de ([3]) le transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote activé se fait de façon prépondérante sur ν_3 par suite de la quasi-coïncidence des fréquences $[\nu(N_2) = 2\,331\ cm^{-1}]$. On a donc une méthode d'excitation sélective de la molécule CO_2 autorisant l'espoir d'observer des inversions de populations importantes. Les modes de vibration ν_1 et ν_2 ne peuvent être excités que de façon indirecte, soit par collision entre deux molécules de CO_2, soit par transition radiative à partir de ν_3. D'autre part les temps de relaxation par collisions des différents modes de vibration ont été calculés par Witteman ([11]); rapportés à 1 torr, ses calculs donnent pour 400°K : $\tau_{\nu_1} = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$ s, $\tau_{\nu_2} = 6{,}7 \cdot 10^{-3}$ s, $\tau_{\nu_3} = 5{,}7$ s. Donc la désexcitation par collisions du mode ν_3 est négligeable, et la désexcitation des modes ν_1 et ν_2 ne commence à devenir sensible qu'à des pressions supérieures à 0,1 torr. A des pressions de CO_2 faibles de l'ordre de 0,1 torr le mode de vibration ν_3 doit donc s'équilibrer avec N_2^* excité et atteindre un peuplement correspondant à une température de 4 600°K. Au contraire les niveaux ν_1 et ν_2 ne se peuplent que par des transitions radiatives relativement faibles issues des niveaux ν_3 et se vident par collisions moléculaires. On peut espérer une inversion de population totale entre les niveaux $00^0 1 \to 10^0 0$ et $00^0 1 \to 02^0 0$. Cherchons à évaluer le rapport des populations en faisant l'hypothèse simplificatrice que les niveaux ν_3 sont à 4 600°K et les niveaux ν_1 et ν_2 sont équilibrés avec la translation. On a

$$\frac{N(00^0 1)}{N(10^0 0)} = \frac{p'}{p} e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_v}} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_v}}\right) e^{\omega_1 \frac{hc}{kT_{tr}}} \times \left(1 - e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-1} \left(1 - e^{-\omega_2 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-1},$$

où ω_1, ω_2 et ω_3 sont les constantes vibrationnelles des niveaux ν_1, ν_2 et ν_3; p et p^* les pressions totale et partielle de CO_2 excité, respectivement. Les expériences sur CO_2 (3) ont montré que à 0,1 torr, $p^*/p = 0{,}13$ et avec $T_v = 4600^\circ K$ et $T_{tr} = 400^\circ K$ on obtient $N(00^01)/N(10^00) = 5{,}8$, de même

$$\frac{N(00^01)}{N(02^00)} = \frac{p^*}{p} e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_v}} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_v}}\right) e^{2\omega_2 \frac{hc}{kT_{tr}}}$$
$$\times \left(1 - e^{-\omega_1 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-1} \left(1 - e^{-\omega_2 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\omega_3 \frac{hc}{kT_{tr}}}\right)^{-1} \simeq 4{,}0.$$

L'inversion de population est donc considérable et bien que ce calcul soit approximatif on peut espérer un effet laser sur la totalité des raies de rotation.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) F. Legay et P. Barchewitz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305; F. Legay et N. Legay-Sommaire, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2644.
(2) N. Legay-Sommaire et F. Legay (à paraître).
(3) F. Legay (à paraître).
(4) J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 347.
(5) J. C. Polanyi, *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 3, 1963, p. 471.
(6) C. K. N. Patel, W. L. Faust et R. A. Mc Farlane, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1964, p. 500.
(7) C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 588.
(8) S. S. Penner, *Quantitative Molecular spectroscopy and gas emissivities*, Addison-Wesley, 1959.
(9) R. Herman, W. S. Benedict, G. E. Moore et S. Silverman, *Astrophys. J.*, 135, 1962, p. 277.
(10) T. L. Cottrell et J. C. Mc Coubrey, *Molecular Energy Transfer in gases*, Butterworths, 1961.
(11) W. J. Witteman, *Philips Res. Repts.* Suppl. nº 2, 1963.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Structure de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dans le benzoylacétonate d'europium en solution.* Note (*) de MM. **Yves Meyer**, **Henri Poncet** et **Marcel Verron**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'addition de certains composés dans les solutions de benzoylacétonate d'europium dans un mélange d'éthanol et de méthanol diminue la largeur des raies de fluorescence (jusqu'à 5 Å) et augmente la durée de vie. On donne les spectres obtenus à 77°K entre 6100 et 6 200 Å. Ces additions permettent de rendre compte des différences spectroscopiques dans les émissions spontanées et stimulées des chélates suivant le mode de synthèse.

1. Le benzoylacétonate d'europium présente un spectre de fluorescence intense et structuré. On y retrouve les transitions atomiques de l'ion Eu^{3+} élargies et décomposées en raison de la levée de la dégénérescence des niveaux $4f$ par le champ des ligandes. Les raies intenses vers 6130 Å sont attribuées à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [(1), (2), (3)]. Il a été signalé des modifications du spectre par purification (4) ainsi que la possibilité d'obtenir des composés d'addition avec les bases de Lewis (5), ce qui modifie les durées de vie dans le cas analogue des dibenzoylméthylures (6). Le procédé de synthèse doit donc être défini avec précision.

2. Préparation des chélates. — Le chélate correspondant à la formule $(C_6H_5COCHCOCH_3)_3Eu$, qu'on notera B_3Eu, a été préparé par la méthode Whan et Crosby (1) avec des quantités stœchiométriques. L'analyse indique, en adoptant la formule $B_3Eu.2H_2O$, un produit contenant environ 98 % de la quantité théorique d'europium.

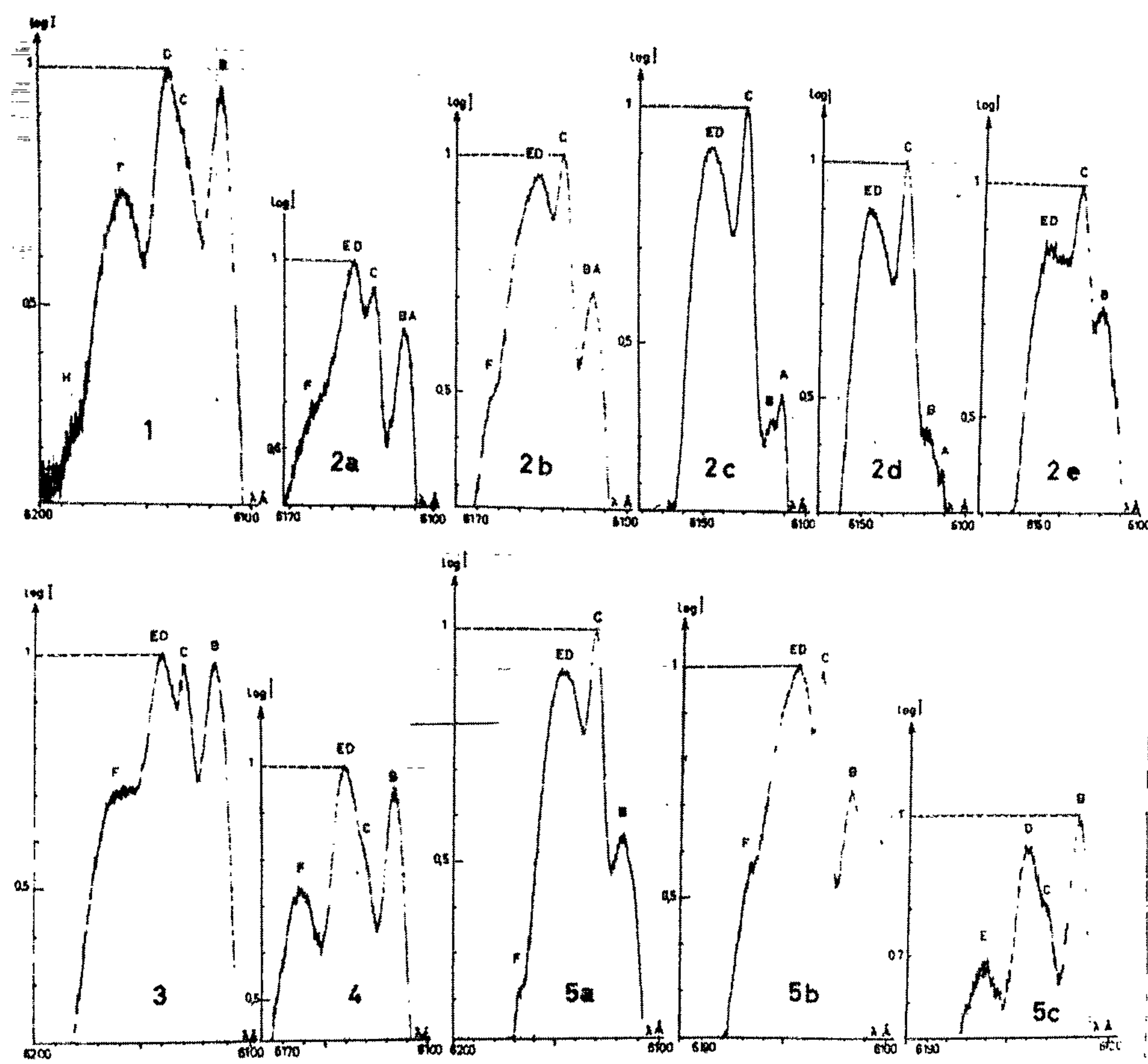
La méthode à la pipéridine utilisée par Lempicki (2) donne au contraire un produit contenant moins de métal. En se basant sur les formules B_3Eu, $B_3Eu.2H_2O$, $B_3EuNC_5H_{11}$, $B_3Eu.B$ et $B_3Eu.BNC_5H_{11}$, la quantité d'europium trouvée par l'analyse correspond respectivement à 72, 76, 81, 90 et 100 % de la quantité théorique dans chaque cas. Ces résultats qui orientent vers la dernière formule sont confirmés par l'étude spectroscopique : tout se passe comme si la molécule de B_3Eu se trouvait associée à une molécule de chélate de pipéridine.

Par analogie on a réalisé d'autres mélanges en remplaçant la pipéridine par d'autres ions X (X = Na, K, Li, NH_4, quinoline, pyridine) par simple addition des quantités théoriques dans la solution de B_3Eu. L'action sur le spectre de B_3Eu, maximum pour le sodium, décroît pour les autres ions dans l'ordre indiqué ci-dessus.

3. Fluorescence a 77°K. — Le chélate est dissous dans un mélange éthanol-méthanol (3 : 1), immédiatement refroidi au contact direct de N_2 liquide et éclairé par une lampe à mercure filtrée par un verre de Wood.

Action des additifs. — La courbe 1 montre la fluorescence de B_3Eu en solution. Par addition de certains composés ce spectre est modifié (courbes 2, 3, 6, 7, 8 et 9). Une modification analogue à celle provoquée par l'addition de $B.NC_5H_{11}$ est obtenue par addition de BNa. Ceci suggère que le mécanisme d'addition fait intervenir une molécule BX et non pas seulement une molécule de X seule ni de B seule (comparer les courbes 2 *b*, 3 et 4).

Action de la concentration. — L'addition de BNC_5H_{11} à B_3Eu donne un spectre semblable à celui du chélate préparé à la pipéridine avec excès de réactif organique. Inversement on peut réobtenir le spectre de B_3Eu



Fluorescence à 77°K du benzoylacétonate d'europium en solution alcoolique enregistrée au spectrophotomètre Cary 14 équipé du P. M. 1P-28 [concentration en millimoles par litre (mM); R, additif/B_3Eu en nombre de moles].

Fig. 1 : B_3Eu (1 mM); Fig. 2 : B_3Eu (1 mM) + BNC_5H_{11} (valeurs de R : *a*, 0,5; *b*, 1; *c*, 3; *d*, 10; *e*, 80); Fig. 3 : B_3Eu (1 mM) + NC_5H_{11} (R = 1); Fig. 4 : B_3Eu (1 mM) + B (R = 1); Fig. 5 : Dilution du chélate préparé avec la pipéridine (*a*, 6 mM; *b*, 0,6 mM; *c*, 0,06 mM);

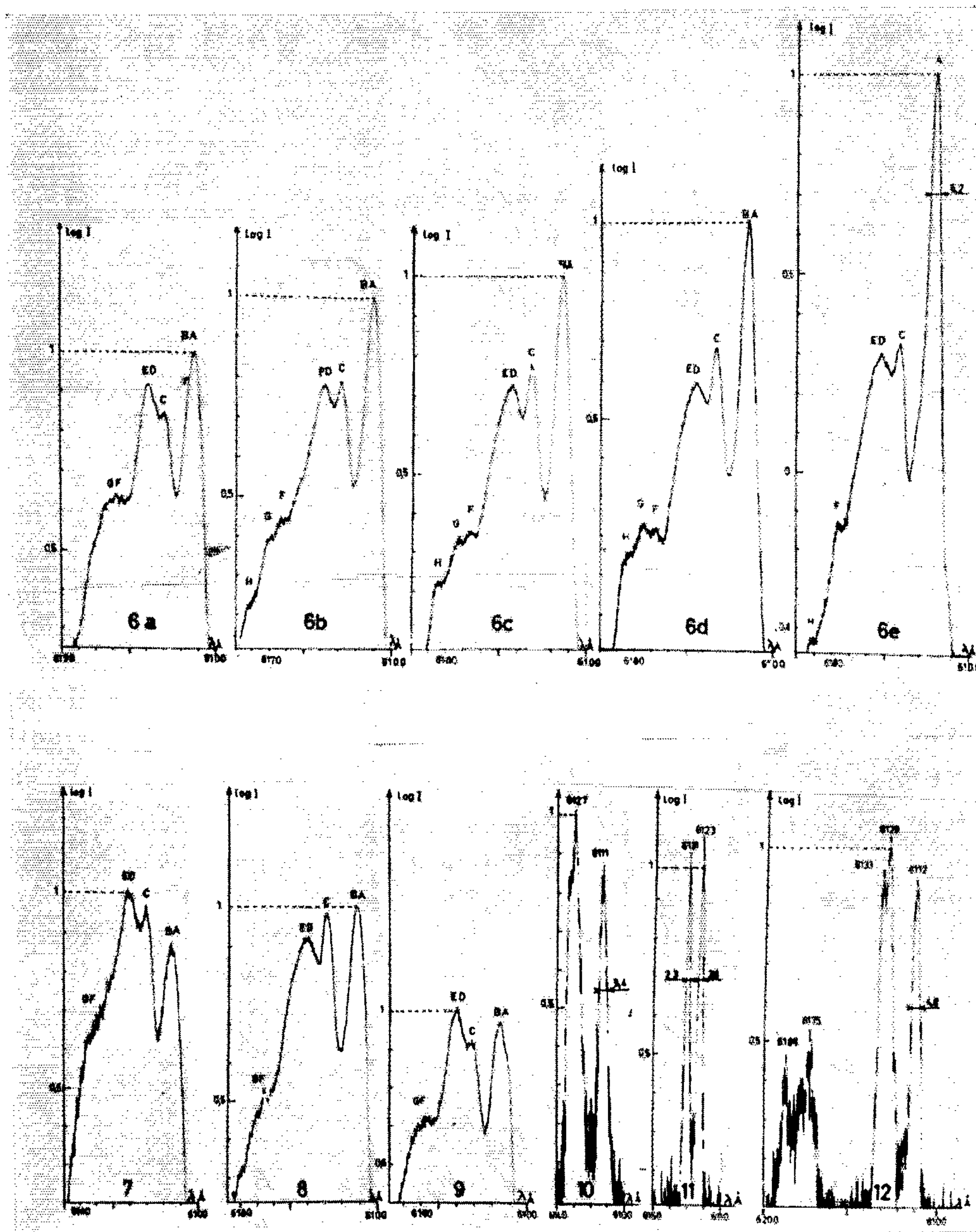


Fig. 6 : B_3Eu (8 mM) + BNa (valeurs de R : *a*, 0,2; *b*, 0,4; *c*, 0,6; *d*, 0,8; *e*, 2); Fig. 7, 8 et 9 : Addition (R = 1,1) de BLi, BK et BNH_4 à B_3Eu (1,5 mM); Fig. 10 : B_3Eu, poudre; Fig. 11 : $B_3Eu + BC_5H_{11}N$ (préparé avec la pipéridine), poudre; Fig. 12 : B_3Eu + BNa poudre (obtenu par mélange à sec).

avec ce deuxième chélate par dilution (courbes 5 *a*, *b*, *c*). Il se produit donc une hydrolyse du ligande supplémentaire plus faiblement lié. Si l'on poursuit la dilution jusqu'à quelques 10^{-6} M, on constate une brusque

disparition de la fluorescence indiquant que les autres ligandes à leur tour sont dissociés.

Raies caractéristiques du benzoylacétonate d'europium en solution.

	B_3Eu.	$B_3Eu + BC_5H_{11}N$.	$B_3Eu + BNa$.
A.	–	–	6111
B.	6115	6116	–
C.	–	6130	6131
D. / E.	6140	6144	6142
F. / G.	6161	6164	6165
H. (ép.)	6187	–	6181

Comparaison des raies. — En solution, les longueurs d'onde des maximums sont toujours voisines des valeurs du tableau. Au contraire les spectres des poudres sont nettement différents (courbes 10, 11 et 12). Les variations continues des spectres des solutions sont dues aux intensités relatives différentes de composantes bien déterminées. Chaque spectre semble résulter de la superposition des spectres de B_3Eu et de $B_3Eu.BX$. Ces deux chélates sont en équilibre, lequel dépend de la concentration totale en europium et aussi du rapport du nombre de molécules de B_3Eu et BX en présence.

4. Bien que la structure du composé et son mode de formation restent à préciser, on peut s'expliquer la fluorescence plus intense de $B_3Eu.BX$: 1° par augmentation de la section efficace d'absorption; 2° par une désactivation non radiative réduite du fait d'un isolement plus complet de l'ion Eu. Effectivement la durée de vie de $B_3Eu.BNa$ en solution est $\sim$ 0,70 ms à 77°K contre $\sim$ 0,43 ms pour B_3Eu.

5. ÉMISSION STIMULÉE. — Le composé B_3Eu ne donne pas l'effet laser. Au contraire nous avons obtenu à 6130 Å les pics caractéristiques de l'émission laser avec le chélate préparé à la pipéridine, comme l'avaient déjà trouvé Lempicki et Samelson [7]. Les essais sont poursuivis avec la raie 6111 Å du chélate $B_3Eu + BNa$.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) WHAN et CROSBY, *J. Mol. Spect.*, 8, 1962, p. 315.
(2) SAMELSON, LEMPICKI, BROPHY et BRECHER, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2547.
(3) FREEMAN et CROSBY, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2717.
(4) BHAUMIK et TANNENBAUM, *J. Chem. Phys.*, 67, 1963, p. 2500.
(5) CHARLES et PERROTTO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1963, p. 373.
(6) OHLMANN et CHARLES, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3131.
(7) LEMPICKI et SAMELSON, *Phys. Lett.*, 4, 1963, p. 133; *Symposium on Optical Masers*, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1963.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique, Paris.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge d'ordre supérieur de l'oxyde de zinc.* Note (*) de Mlle **Martine Debeau**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'oxyde de zinc ZnO cristallise dans le système hexagonal, comme la wurtzite, avec la symétrie du groupe fini C_{6v}^4, $c/a = 1{,}608$. Le cristal n'admet pas de centre de symétrie. La maille cristalline contient deux molécules de ZnO. Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier d'ions métalliques, et *vice versa.*

Le monocristal naturel de zincite dont nous disposions, était très impur (de couleur rouge). Nous avons pu tailler des lames parallèles à l'axe optique.

Le spectre de réflexion de ce cristal a été enregistré entre 5 et 28 μ, en lumière polarisée, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer nº 12, modifié pour permettre l'étude de la réflexion. Nous observons deux bandes, l'une parallèlement à l'axe, à 460 cm^{-1}, l'autre perpendiculairement à l'axe, à 475 cm^{-1}. Les deux bandes sont extrêmement intenses ($R = 0{,}93$, resp. 0,96) et larges. La fréquence du maximum de chacune d'elles, difficile à mesurer avec précision, a été déterminée graphiquement, en joignant les milieux des largeurs des bandes, à différentes hauteurs.

Le spectre d'absorption a été enregistré entre 5 et 33 μ, en lumière naturelle, sur les spectrophotomètres Perkin-Elmer nos 21 et 221. Nous avons déterminé les spectres d'absorption de deux poudres d'oxyde de zinc, l'une pure, l'autre obtenue par pulvérisation d'un cristal de zincite. Les deux spectres sont sensiblement identiques; les impuretés jouent un petit rôle dans cette région. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

D'autre part, nous avons enregistré, de 5 à 33 μ, le spectre d'absorption, en lumière polarisée, de lames du monocristal étudié en réflexion, taillées parallèlement à l'axe, épaisses respectivement de 200, 70 et 45 μ. Même la lame de 45 μ est encore trop épaisse pour permettre de déterminer avec précision les fréquences du minimum de transmission : l'absorption reste trop forte dans toute la région comprise entre 15 et 30 μ.

Interprétation. — Le spectre des vibrations fondamentales d'un tel cristal devrait montrer trois vibrations transversales, toutes visibles en Raman, mais dont une seule (TO_1) est visible en infrarouge, et trois vibrations longitudinales dont deux (LO_2 et LO_3) sont inactives en Raman comme en infrarouge. Il faut ajouter à ce dénombrement une vibration transversale et une longitudinale, de fréquences acoustiques, représentant les translations de la maille entière, et qui ont une fréquence nulle au centre de la zone de Brillouin. La fréquence de la vibration LO_1

TABLEAU I.

Combinaisons.	σ_{calc} (cm⁻¹).	σ_{mes} Poudre.	σ_{mes} Cristal.
2D	360	356	–
C + D	530	526	–
2C	700	705	695
A + D	715	725	720
B_2 + C	785	–	775
B_1 + C	815	–	820
2B_2	870	875	870
A + C	885	890	890
2D + F	900	920	910
2B_1	930	935	935
A + B_2	970	965	970
A + B_1	1 000	–	1 000
2A / C + D + F	1 070	1 075	1 070
B_2 + D + F	1 155	–	1 140
B_1 + D + F	1 185	–	1 170
2C + F	1 240	1 240	1 225
A + D + F	1 255	1 270	1 260
B_2 + C + F	1 325	1 310	1 300
B_1 + C + F	1 355	1 365	1 360
2B_2 + F	1 410	1 400	1 410
2B_1 + F	1 470	1 460	1 460
A + B_2 + F	1 510	1 500	1 500
2A + F	1 610	1 605	1 615

peut être calculée approximativement à partir de celle de TO_1, en supposant la validité de la formule

$$\frac{\omega_l}{\omega_t} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{n^2}} \quad (^1).$$

Dans le spectre d'absorption de la poudre, la vibration TO_1 apparaît dédoublée, à 470 cm⁻¹ (TO_1) et à 420 cm⁻¹ (TO'_1).

En outre, les spectres des lames, comme ceux des poudres, montrent de nombreuses bandes faibles et très faibles, dont certaines avaient déjà été observées par Tolksdorf ([2]). Les bandes faibles proviennent du couplage de deux phonons sous l'action d'un photon, ce processus se produisant surtout au bord de la zone de Brillouin ($k_2 + k_3 = 0$). Nous considérons donc cinq fréquences fondamentales :

A = 535 cm⁻¹,
B_1 = 465 »
B_2 = 435 »
C = 350 »
D = 180 »

dont les combinaisons deux à deux sont données dans le tableau I. Les raies très faibles, de fréquences plus élevées, s'expliquent par un couplage à

trois phonons, en adjoignant aux cinq fréquences A, B_1, B_2, C et D du bord de la zone de Brillouin, la fréquence $F = 540\ cm^{-1}$ du centre de la zone $(k_1 + k_2 + k_3 = 0)$.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont donnés dans le tableau I. Les spectres étant sensiblement les mêmes pour les trois lames d'épaisseurs différentes, nous ne donnerons ici les résultats que pour l'une d'elles.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) H. POULET, *Ann. Phys.*, 12e série, 10, 1955, p. 908.

(2) S. TOLKSDORF, *Z. Phys. Chem.*, 132, 1928, p. 161.

(*Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Vérification expérimentale de la variation du temps de relaxation dans un processus direct.* Note (*) de M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la variation en fonction de la température et du champ magnétique du temps de relaxation électronique des impuretés de phosphore dans le silicium.

Introduction (¹). — Le processus de relaxation électronique le plus simple (processus direct) consiste en un échange d'énergie par renversement d'un spin et émission ou absorption d'un phonon.

Le temps de relaxation T_1 est de la forme

$$\frac{1}{T_1} \sim |V|^2 \omega^3 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

$\omega = |\gamma_0| H$ est la fréquence de Larmor à laquelle on observe la résonance et T la température. L'élément de matrice V traduit le couplage entre les spins et les déformations de cristal.

Dans le cas particulier d'un corps possédant un nombre impair d'électrons (système de Kramers) V est proportionnel au champ magnétique. Pour un tel système le temps de relaxation est donc de la forme

$$\frac{1}{T_1} \sim \omega^5 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

Étude réalisée. — Les spins étudiés dans notre cas étaient ceux des impuretés de phosphore dans le silicium. Le temps de relaxation avait été calculé par L. Roth (²) et mesuré par G. Feher (³) dans un échantillon à faible concentration d'impuretés. L'accord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale à 8 000 gauss était très bon dans les échantillons très peu concentrés. Dans les échantillons plus concentrés le temps de relaxation en champ moyen se raccourcit pour des raisons encore mal connues, tenant sans doute à l'interaction entre les impuretés.

Nos mesures de temps de relaxation ont été effectuées dans un champ de 25 000 gauss correspondant à une fréquence de Larmor de 70 000 MHz ($\lambda = 4{,}28$ mm), par étude du signal de résonance après saturation.

Deux échantillons de concentration respective 3.10^{16} et 9.10^{16} impuretés/cm³ ont été mesurés.

Le tableau ci-dessous montre l'ensemble des résultats.

	3.10^{16}.			9.10^{16}.	
	1,44° K. 8,75 kgauss.	1,44° K. 25 kgauss.	4,2° K. 25 kgauss.	1,44° K. 8,75 kgauss.	25° K. 25 kgauss.
T_1 (secondes)...........	300	3,9	2	40	2,9

Conclusions. — 1. La différence observée en bas champ en fonction de la concentration de l'échantillon disparaît, ce qui montre que les processus de relaxation autres que le processus direct deviennent négligeables à 25 kgauss.

2. Grâce au grand facteur de Boltzmann $e^{\hbar\omega/kT}$ on met en évidence une variation non linéaire de $1/T$ avec la température. La comparaison entre les points à 25 kgauss, 1,44 et 4,2°K donne

$$\frac{T_1}{T'_1} = 1{,}95; \qquad \frac{T'}{T} = 2{,}9; \qquad \frac{\coth \dfrac{\hbar\omega}{2kT'}}{\coth \dfrac{\hbar\omega}{2kT}} = 2{,}2.$$

3. La loi de variation en fonction du champ magnétique est clairement mise en évidence : le rapport des temps de relaxation entre les valeurs à 8,75 et 25 kgauss est :

— théoriquement : 93;

— expérimentalement : 83.

L'accord est meilleur que ce qu'on peut prévoir étant donné que la théorie prévoit pour le temps de relaxation dû au processus direct une anisotropie de l'ordre de 30 % et que l'orientation relative des cristaux n'était pas connue dans les deux expériences.

M. Denis Jérôme a mesuré les temps de relaxation dans un champ de 8 000 gauss.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(¹) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 426.

(²) L. Roth, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1534.

(³) G. Feher et D. K. Wilson, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1068.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Expérience de mesure absolue de la polarisation nucléaire dans une cible de grande dimension.* Note (*) de M. **Maurice Chapellier**, présentée par M. Francis Perrin.

On compare l'aimantation des protons polarisés dynamiquement à celle d'un liquide paramagnétique de susceptibilité connue. On en déduit la polarisation nucléaire.

La méthode récemment proposée par A. Abragam [1] a été appliquée à la mesure de la polarisation nucléaire d'un cylindre de nitrate double de magnésium et lanthane hydraté, dopé à 1 % de néodyme et polarisé par effet solide (*fig.* 2). Nous avons utilisé pour la mesure du champ le signal de résonance nucléaire du fluor contenu dans du téflon qui donne de très bons signaux à la température de l'hélium pompé (1,5°K) et des signaux utilisables à température ordinaire avec des échantillons de dimensions $2 \times 1,5 \times 7$ mm.

Un autre avantage présenté par le fluor est que sa fréquence de résonance est suffisamment éloignée de celle des protons pour permettre une observation simultanée sans battements parasites ou perturbation d'aucune sorte provenant de la résonance des protons.

Appareillage. — Nous avons utilisé un oscillateur à transistor dont la fréquence peut être déplacée lentement et continuement à l'aide d'une tension variable appliquée à une « Varicap ». On peut également appliquer la tension en dent de scie d'un oscilloscope pour l'observation directe des signaux du téflon. Cet oscillateur est suivi de deux étages de découplage alimentant les deux « Q-mètres » servant à l'observation des signaux de résonance des deux échantillons sondes. Les signaux amplifiés et détectés sont envoyés sur deux amplificateurs « lock-in » suivis de deux enregistreurs.

Nous donnons ci-dessous le diagramme de l'appareillage utilisé (*fig.* 1).

Méthodes de mesure [1]. — 1. *A température ordinaire.* — On repère les fréquences de l'oscillateur correspondant au maximum des raies d'absorption du fluor, donc aux zéros des dérivées fournies par les « lock-in ». La modulation est d'environ 2 gauss à 23 cycles/s.

La différence f des fréquences pour les deux échantillons de fluor donne l'écart moyen entre les champs « vue » par ces échantillons. Cette opération est faite, le cyclindre de plexiglass (*fig.* 2) étant plein d'eau, ou au contraire plein de liquide paramagnétique.

Nous avons utilisé une solution de $MnSO_4, H_2O$ à 171,2 g/l dont la susceptibilité par unité de volume est $\chi = 14,30 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. [2]. Compte tenu de la susceptibilité diamagnétique de l'eau, la susceptibilité due au sulfate de manganèse est $\chi = 15,02 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.

Comme les signaux sont d'une qualité insuffisante (*fig.* 3) et également pour éliminer les instabilités champ-fréquence, on passe une dizaine de fois par les résonances en montant et descendant la fréquence. On obtient ainsi une réduction appréciable des erreurs expérimentales.

2. *A froid* (3). — La cible étant en place, la méthode de l'effet solide permet de polariser les protons dans un sens ou dans l'autre.

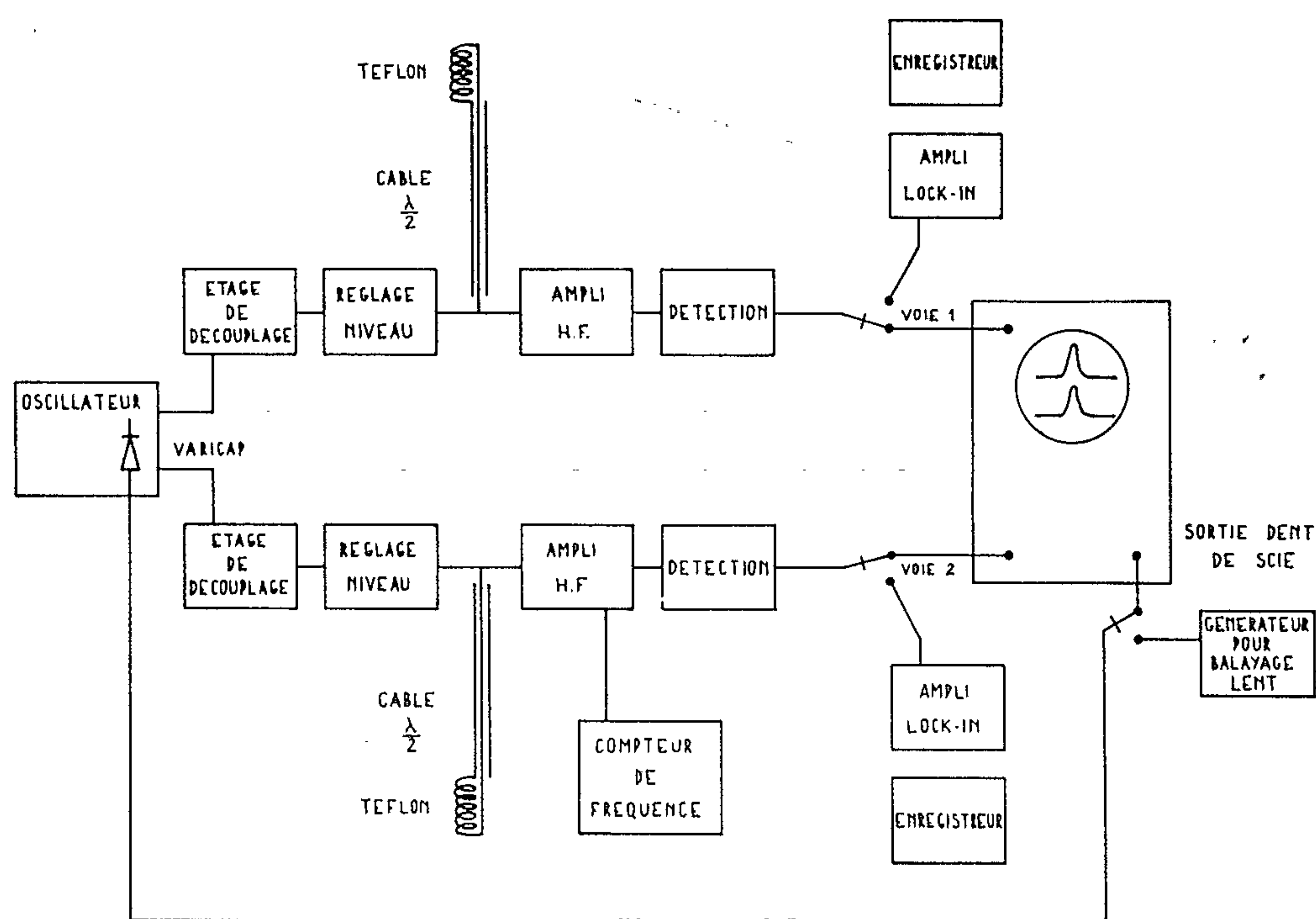


Fig. 1. — Diagramme de l'appareillage utilisé.

La qualité des signaux de fluor est bien meilleure. Il reste toutefois les instabilités du champ, aussi répète-t-on le passage une dizaine de fois. Nous avons fait trois ensembles de mesures, à polarisation positive, négative ou nulle. Nous avons également pu mettre en évidence sur un oscilloscope à double faisceau le déplacement relatif des raies de fluor.

Calcul de la polarisation. — Pour une densité $d = 1{,}99$ du nitrate double $La_2Mg_3(NO_3)_{12}24H_2O$, on trouve, entre l'aimantation par unité de volume due aux protons et la polarisation p exprimée en pour-cent, la relation suivante :

$$\mathcal{M}_{p(\text{gauss})} = 5{,}31 \, . \, 10^{-3} p \, \%.$$

L'aimantation due au sulfate de manganèse est

$$\mathcal{M}_s = \chi H = 0{,}272 \text{ gauss à } 18{,}1 \text{ kgauss.}$$

La variation Δf des écarts de fréquences f est proportionnelle à l'aimantation. On a donc

$$p\ \% = 51,2 \frac{\Delta f_{\text{proton}}}{\Delta f_{\text{solution}}}.$$

Résultats expérimentaux. — 1. *Calibration à température ordinaire.* — Le champ est assez inhomogène, aussi en l'absence de liquide paramagnétique l'écart en fréquence f n'est pas nul.

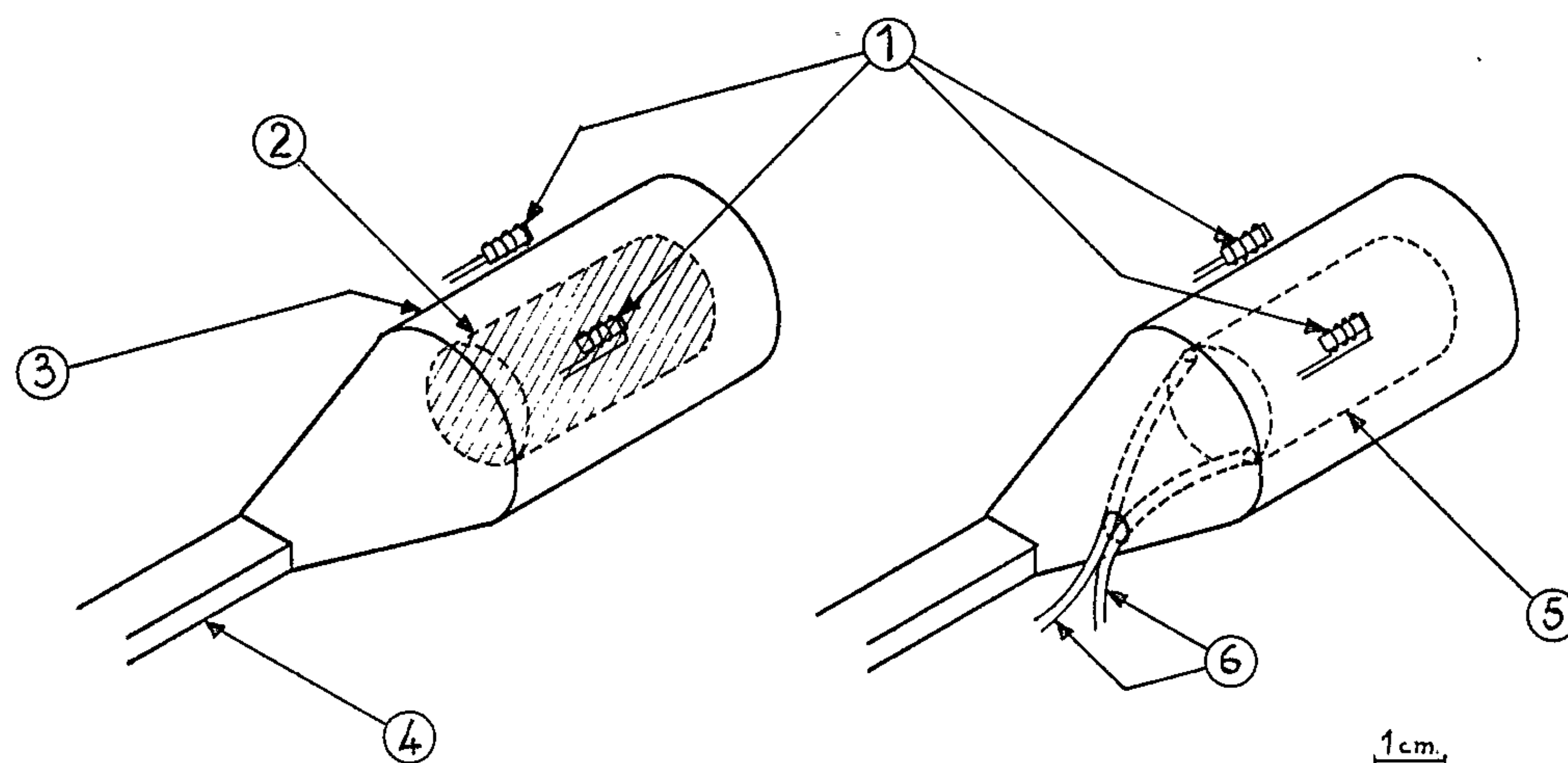


Fig. 2. — Schéma de la cible.

1, échantillons de téflon; 2, cylindre de double nitrate; 3, cavité en cuivre; 4, guide pour hyperfréquence; 5, cylindre creux de plexiglass; 6, tuyaux de polyéthylène pour remplacer la solution paramagnétique par de l'eau.

Pour le cylindre plein d'eau : $f_1 = 29,60 \pm 0,1$ kc.

Pour le cyclindre plein de liquide paramagnétique : $f_2 = 32,62 \pm 0,1$ kc,

$$\Delta f = f_2 - f_1 = 3,02 \text{ kc}.$$

2. *A basse température.*

A polarisation nulle : $f_0 = 8,87 \pm 0,1$ kc;

A polarisation positive : $f_+ = 10,50 \pm 0,3$ kc;

A polarisation négative : $f_- = 7,07 \pm 0,3$ kc.

$$\Delta f_+ = f_+ - f_0 = 1,63 \text{ kc},$$
$$\Delta f_- = f_0 - f_- = 1,80 \text{ kc};$$

d'où

$$\boxed{\begin{array}{l} p_+ = 27,6\ \% \pm 4\ \%, \\ p_- = 30,5\ \% \pm 4\ \%. \end{array}}$$

La polarisation négative, mesurée par la méthode classique de l'augmentation des aires de la courbe d'absorption, a donné 36 ± 4 %.

Les deux mesures se recoupent mais cela n'est d'ailleurs pas nécessaire car elles ne doivent coïncider que si la polarisation nucléaire est uniforme.

Diverses améliorations seront apportées par la suite à ces mesures :

— On peut rapprocher les échantillons de téflon de la cible pour obtenir des déplacements de l'ordre de quelques gauss à 50 % de polarisation;

— On peut augmenter le nombre de passages pour s'affranchir des instabilités en champ.

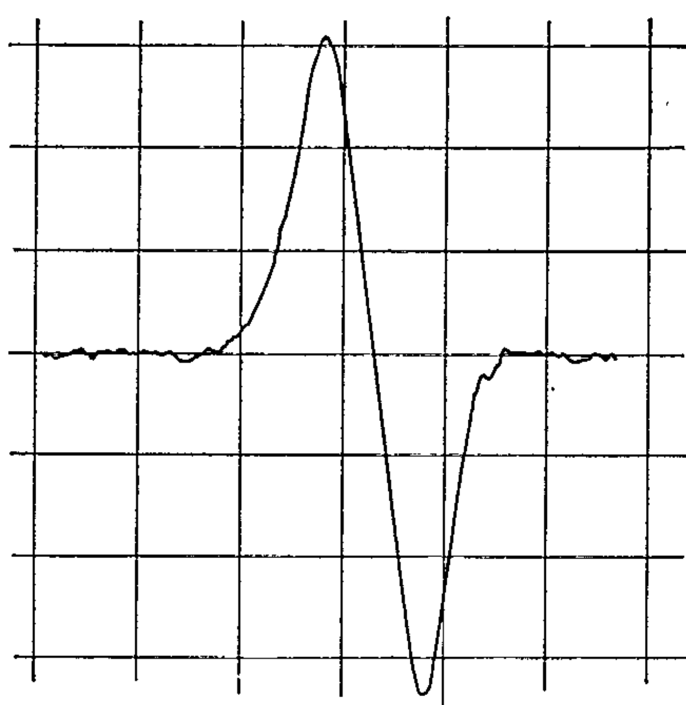


Fig. 3. — Signal du téflon à température ordinaire.

On rapprochera cette méthode de la première mesure statique de susceptibilité des protons, effectués par Lazarew et Schubnikov (4) pour mettre en évidence le magnétisme nucléaire. Les effets observés sont plus importants par deux ordres de grandeur, grâce aux méthodes dynamiques d'orientation nucléaire.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) A. Abragam, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1773.

(2) Nous sommes redevables à M. Allain de la mesure précise de susceptibilité.

(3) Il s'agit du prototype de cible polarisée, construit à Saclay par MM. Borghini, Odehnal, Roubeau et Ryter pour des expériences de physique à haute énergie au C. E. R. N.

(4) *Physik Z. Sowjet Union*, 11, 1937, p. 445.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 17 juillet 1963.)

Note présentée le 8 juillet 1963, de MM. *Jacques Huart* et *André Durif*, Étude d'un iodure double mercure-thallium :

Page 657, dernière ligne, *au lieu de* $P\,4_2bc$ ou $P\,4/mnc$, *lire* $P\,4nc$ ou $P\,4/mnc$.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets de solvants sur la largeur des bandes d'absorption infrarouge et sur le déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Pierre Jouve**, Mlle **Michèle Teulier** et M. **Georges Lévi**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nos précédents travaux [(1), (2)] sur les composés acétyléniques ont établi, dans une étude des effets *intra*moléculaires, une relation entre l'intensité (A) des bandes d'absorption infrarouge et le déplacement chimique R. M. N. δ. Nous établissons ici une relation analogue pour des effets *inter*moléculaires : nous sommes conduits à porter le paramètre L $\Delta\nu$ (largeur de bande) $\times$ ($\nu_{gaz} - \nu_{solution}$) *en fonction de* δ.

Plusieurs auteurs [(3), (4), (5), (6)] ont mesuré, pour différents vibrateurs, l'influence des solvants sur la largeur L (à mi-hauteur) de la bande d'absorption infrarouge. Nous nous proposons d'étudier ici l'effet de *divers solvants sur la largeur* L *de la bande de valence du vibrateur* $\equiv$CH, en relation avec l'étude du déplacement chimique en R. M. N. de ce proton δ_∞, dans les mêmes solvants.

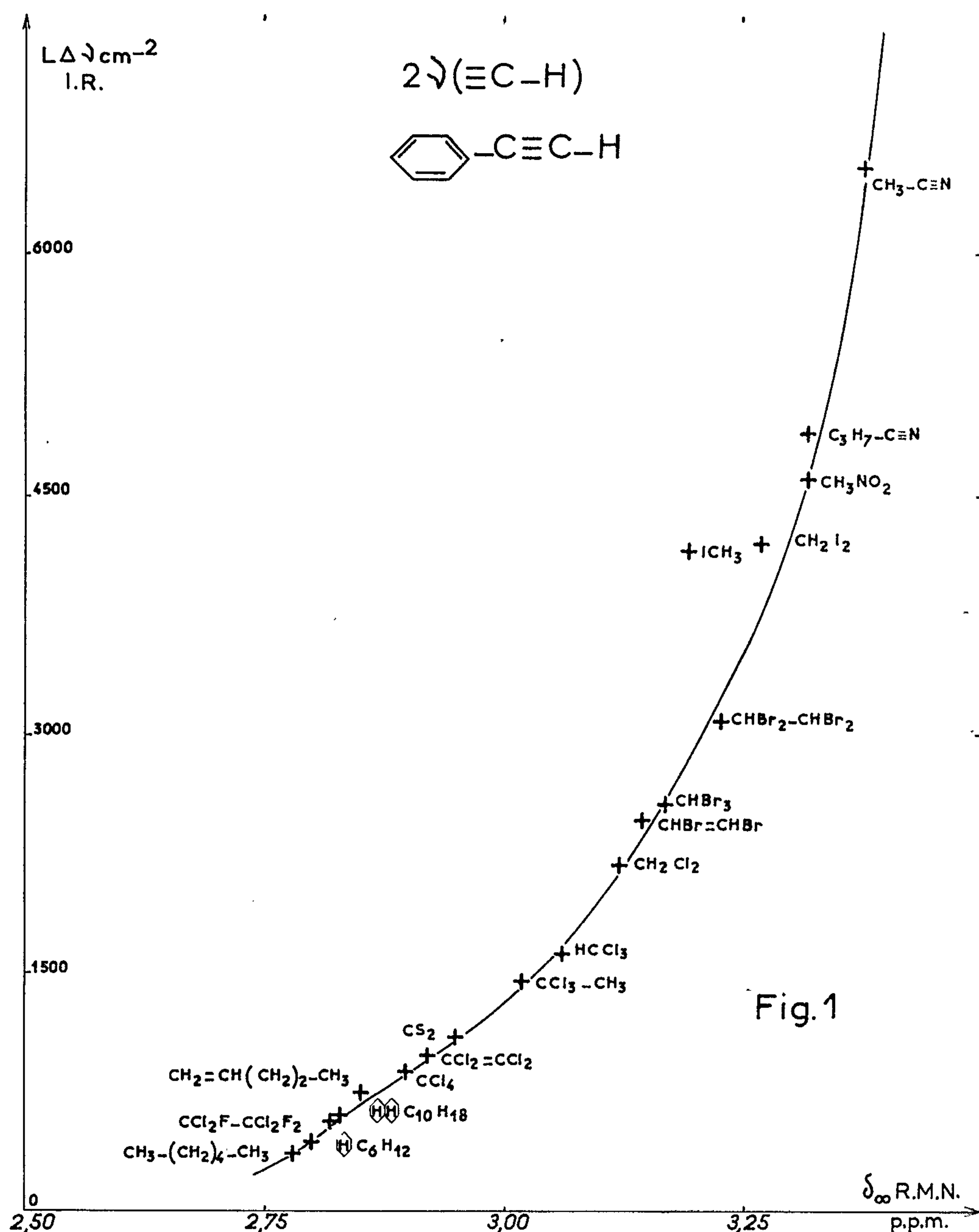
Les mesures infrarouges ont été faites sur Perkin-Elmer 125, à réseau (fente spectrale : 0,53 cm^{-1}) sur 2ν($\equiv$CH) vers 6 500 cm^{-1}, les solvants dans cette région sont suffisamment transparents sous 2 cm pour utiliser des concentrations de l'ordre de 0,05 mole/l. Les mesures R. M. N. ont été faites sur Varian A 60, avec repère interne T. M. S. Nous grouperons nos résultats en deux catégories, suivant que la bande d'absorption est, ou non, symétrique par rapport à son sommet.

1. *Étude des bandes symétriques :*

Tableau I.

Solvants.	ν (cm^{-1}).	L (cm^{-1}).	L $\Delta\nu$ (cm^{-2}).	δ_∞ X (10^{-6}).
État gaz	6 558			
Hexane	6 527	12,5	387	2,78
Cyclohexane	6 524	13,5	459	2,80
$CCl_2F-CClF_2$	6 532	23	598	2,82
Décaline	6 520	15,5	589	2,83
Pentène	6 528	22	660	2,85
CCl_4	6 521	24	888	2,90
$CCl_2=CCl_2$	6 518	24	960	2,92
CS_2	6 507	21	1 071	2,95
CCl_3-CH_3	6 513	32	1 440	3,02
$HCCl_3$	6 510	35	1 680	3,06
CH_2Cl_2	6 500	38	2 204	3,12
CHBr=CHBr	6 496	40	2 480	3,14
$HCBr_3$	6 495	41	2 583	3,17
$CHBr_2-CHBr_2$	6 489	45	3 105	3,23
CH_3I	6 492	63	4 158	3,17
CH_2I_2	6 477	52	4 212	3,27
$C_3H_7C\equiv N$	6 507	91	4 641	3,32
CH_3NO_2	6 482	65	4 940	3,32
$CH_3C\equiv N$	6 493	90	5 850	3,38

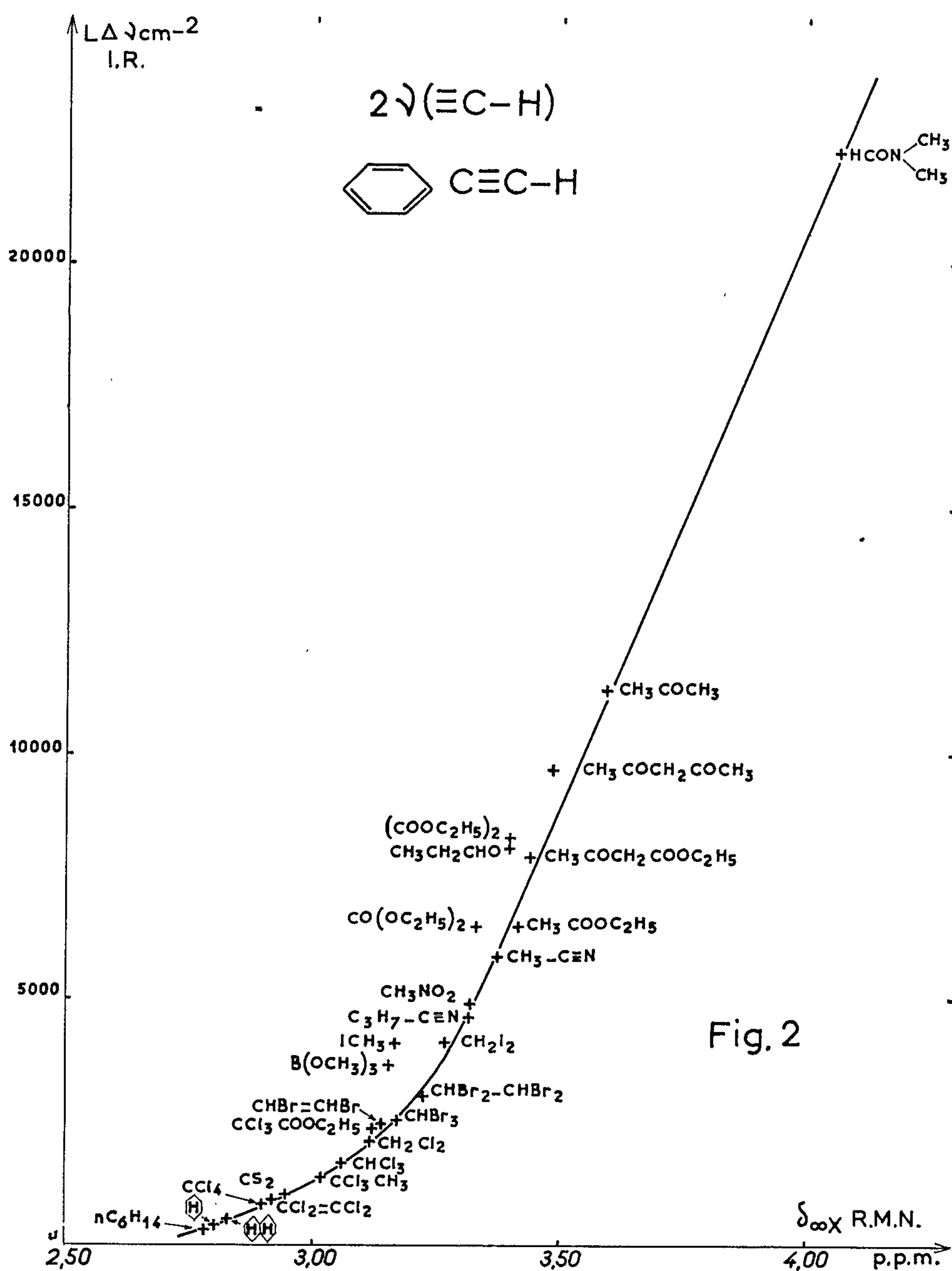
A. La comparaison entre L et ν_{solution} (tableau I) nous conduit à un diagramme comparable à celui de K. B. M. : la droite relative aux hydrocarbures saturés s'extrapole, pour L = o, à $\nu = \nu_{\text{gaz}}$; tous les points



relatifs aux autres solvants se trouvent du même côté de cette droite, et s'en éloignent d'autant plus que le solvant est plus associant.

B. Par suite, pour comparer infrarouge et R. M. N. (*fig.* 1), nous avons été amenés à utiliser *non pas* L *seul ou* $\Delta\nu$ *seul, mais un paramètre tenant*

compte à la fois de L *et de* ν_{solution} : $L\Delta\nu = \text{largeur} \times (\nu_{\text{gaz}} - \nu_{\text{solution}})$. Des travaux antérieurs ([8]) avaient montré l'intérêt de δ_∞ dans l'étude des effets de solvants. $\Delta\nu$ a été relié à δ pour C-Br ([7]). $L\Delta\nu$ semble être



un paramètre particulièrement sensible, lorsque les effets intermoléculaires sont faibles.

2. *Étude des bandes dissymétriques.* — Les solvants fortement complexants créent des bandes larges et dissymétriques : la fréquence

au sommet ne représente plus $\nu_{solution}$. Par analogie avec l'étude précédente, nous avons choisi arbitrairement $\nu_{solution}$ à mi-largeur. La comparaison de $L\Delta\nu$ et δ_x reste encore valable (*fig.* 2), bien que la valeur arbitraire de $\nu_{solution}$ reste discutable.

3. *Intensités intégrées* (A). — On pourrait penser que la variation de $L\Delta\nu$ représente, en fait, la variation de l'intensité de la bande. Ceci nous a conduit à mesurer l'intensité intégrée extrapolée à concentration nulle (dans des cuves de 5 cm de longueur; la précision est de 10 %).

	A (cm/mole).		A (cm/mole).
Hexane	$1{,}33.10^5$	CH_3NO_2	$1{,}11.10^5$
$CHBr_2-CHBr_2$	$1{,}24.10^5$	$CH_3-CO-CH_3$	$1{,}13.10^5$
CCl_4	$1{,}25.10^5$		

Avec la précision des mesures nous ne pouvons pas lier une variation de A aux actions intermoléculaires.

4. *Conclusion.* — *L'intensité de* $2\nu(\equiv CH)$ *varie très peu d'un solvant à un autre; le paramètre* $L\Delta\nu$ *est, lui, très sensible aux actions intermoléculaires.* L'accord de ce paramètre avec les résultats de la R. M. N. montre, pour les acétyléniques vrais, qu'il constitue une mesure des effets de solvants sur le vibrateur $\equiv$CH.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) P. JOUVE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5120.
(2) P. JOUVE, M. TEULIER et G. LÉVI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2545.
(3) G. L. CALDOW, D. CUNLIFFE-JONES et H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 254, 1960, p. 17.
(4) R. MECKE, *Discussions of the Faraday Society*, n° 9, 1950, p. 161.
(5) C. D. BITCHIE, B. A. BIERL et R. J. HONOUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1962, p. 4687.
(6) S. ABRAMOWITZ et R. P. BAUMAN, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2757.
(7) G. MARTIN et M. MARTIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1048.
(8) M. MARTIN, *Thèse*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations thermiques du diamagnétisme et de l'effet Hall d'un graphite polycristallin dopé au bore.* Note (*) de MM. **Pierre Delhaes** et **André Marchand**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Il a été prévu théoriquement (¹) et vérifié expérimentalement (²) que la substitution dans un monocristal de graphite d'un petit nombre d'atomes de carbone par des atomes de bore (accepteurs d'électrons) provoque un abaissement de niveau de Fermi et, par suite, une diminution du diamagnétisme à température ordinaire. Afin de préciser l'influence du bore dans le réseau graphitique nous avons étudié, entre 78 et 600°K, le diamagnétisme et le coefficient de Hall d'un graphite polycristallin dopé avec du bore.

Préparation des échantillons. Susceptibilité diamagnétique à 295°K. — La matière première est un graphite polycristallin (G. F. E. C., n° 3) (³) obtenu par traitement d'un coke de brai à 3 000°C sous atmosphère chlorée. On introduit le bore en imprégnant le graphite d'une solution aqueuse d'acide borique, puis en le traitant successivement à 1350°C durant 3 h et à 2 300°C pendant un temps D dans un four à résistance de graphite, sous atmosphère inerte. C'est au cours du second traitement thermique

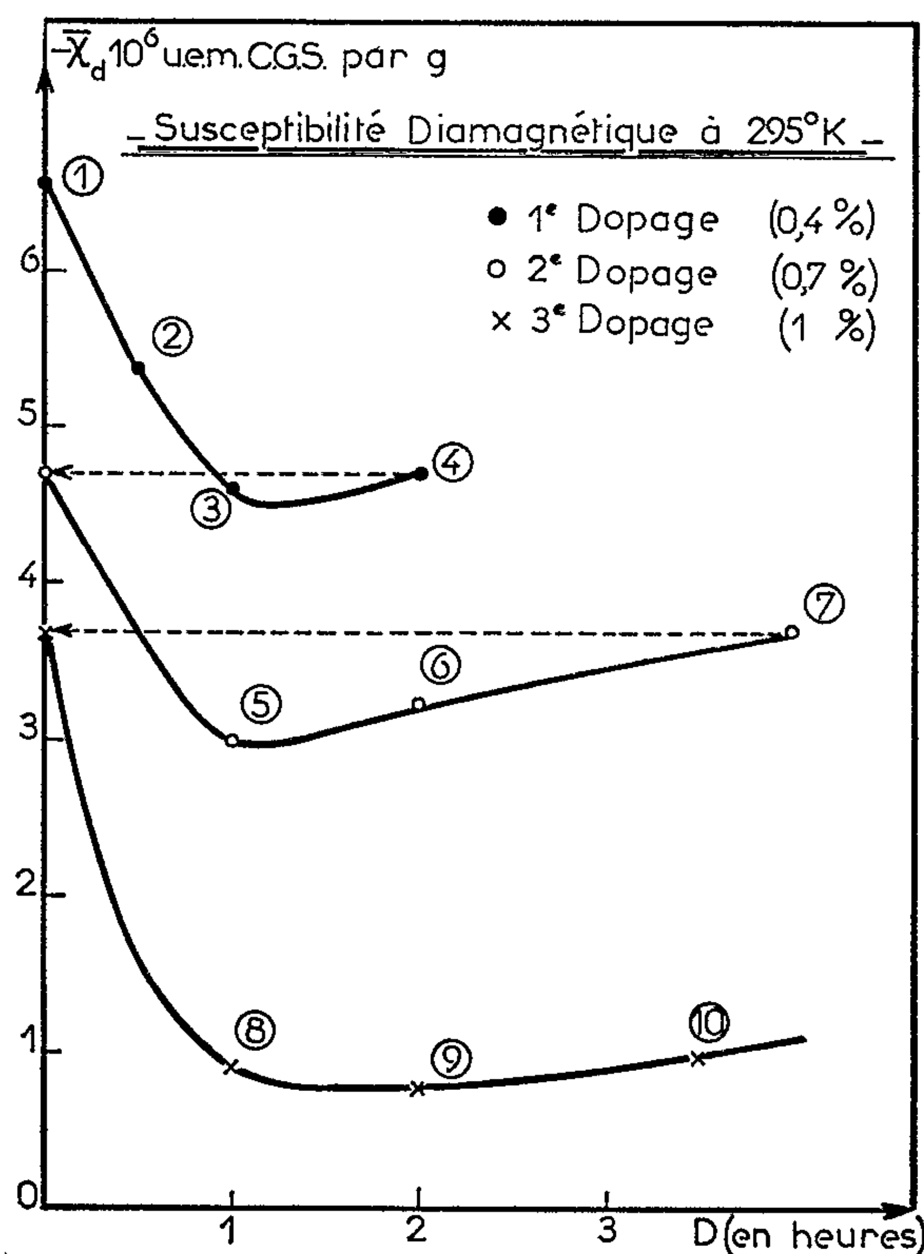


Fig. 1.

que se produit la diffusion du bore à l'intérieur du réseau graphitique. Un même échantillon initial a été successivement traité à 2 300°C pendant des temps D_1, D_2, D_3. On constate une diminution du diamagnétisme à température ordinaire avec une valeur minimale au bout d'un temps total D de traitement de l'ordre de 1 h 30 mn (*fig.* 1). Après avoir été traité 4 h à 2 300°C, l'échantillon est imprégné de bore une seconde fois et retraité d'abord à 1350°C, puis pendant des temps D'_1, D'_2, D'_3, à 2 300°C. Le diamagnétisme diminue encore, avec un nouveau minimum pour

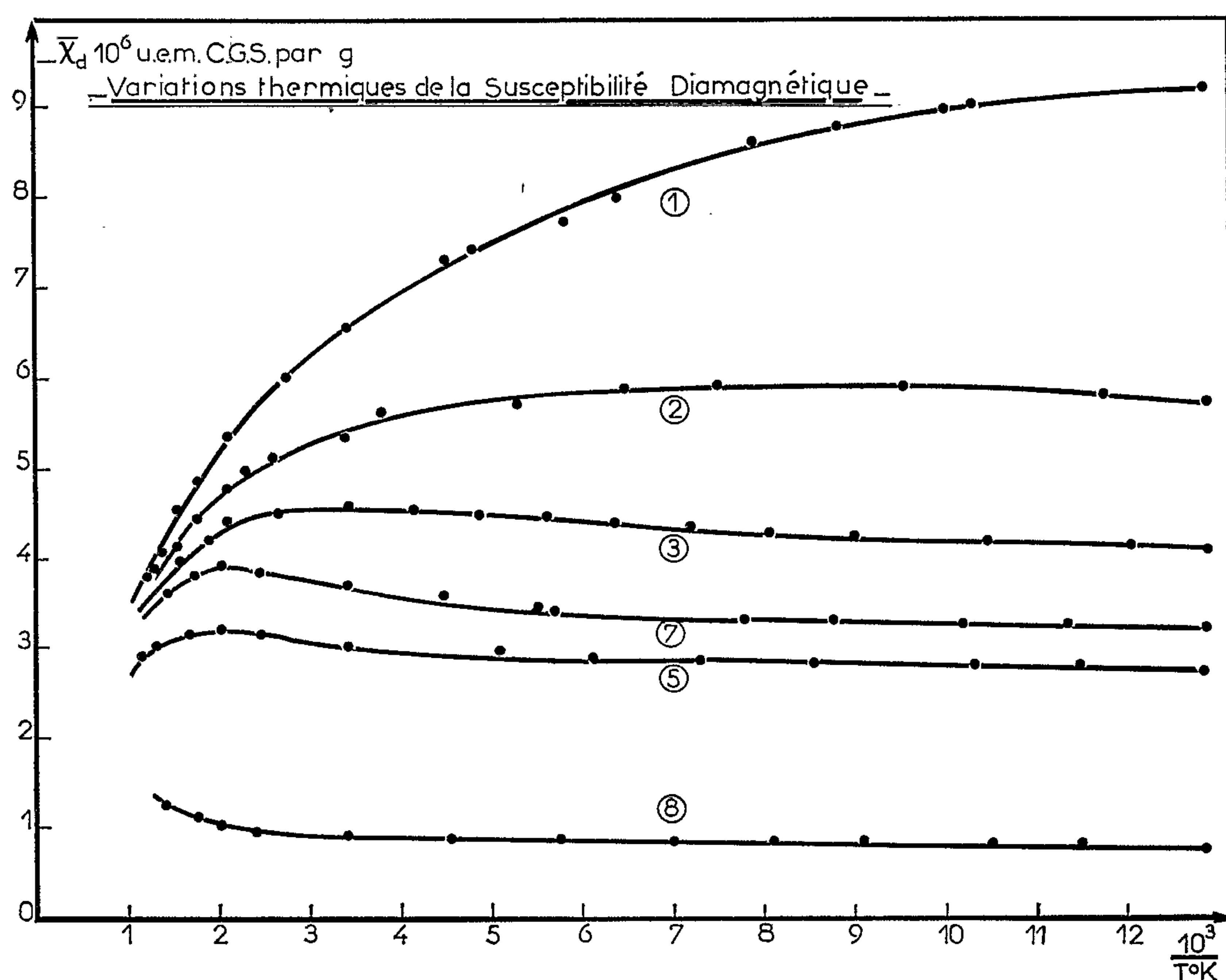


Fig. 2.

$D' = 1$ h 30 mn, le processus est enfin répété une troisième fois avec des résultats similaires (*fig.* 1). Le taux de bore augmente de 0,3 à 0,4 % après chaque dopage; par conséquent, l'abaissement du diamagnétisme est d'autant plus grand que le taux de bore est élevé et l'efficacité du dopage est toujours maximale lorsque la durée du traitement à 2 300°C est de l'ordre de 1 h 30 mn.

Variations thermiques du diamagnétisme. — Mc Clure a prévu théoriquement ([1]), à partir du modèle de Slonczewski et Weiss ([4]), l'allure des variations thermiques du diamagnétisme du graphite pour diverses positions du niveau de Fermi. Nous avons étudié la variation thermique du diamagnétisme des échantillons les plus intéressants (numérotés dans leur

ordre chronologique de préparation sur la figure 1). La figure 2 réunit les résultats obtenus qui sont en excellent accord avec les prévisions théoriques ([1]). Le maximum présenté par certaines des courbes a effectivement été prévu par Mc Clure, mais n'avait jamais été observé jusqu'à présent sur les courbes de variation thermique du diamagnétisme de carbones ou de graphites. La confrontation des résultats expérimentaux et des courbes théoriques permet le calcul approximatif du déplacement $\Delta\varepsilon_0$ du niveau de Fermi provoqué par le bore.

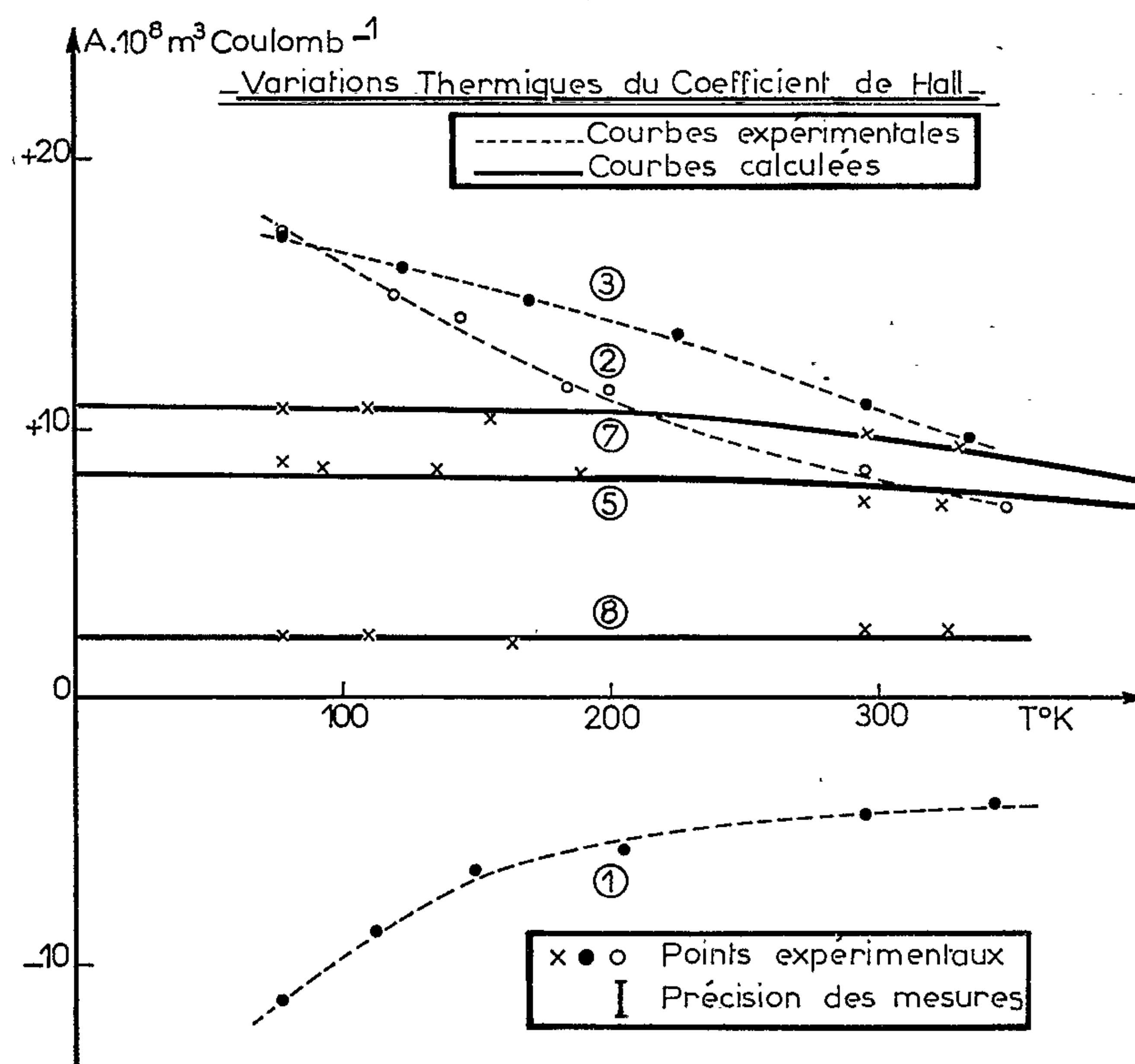


Fig. 3.

Variations thermiques du coefficient de Hall. — Les résultats obtenus en ce qui concerne l'effet Hall de ces mêmes échantillons (*fig.* 3) sont sensiblement différents de ceux publiés pour des monocristaux de graphite dopés au bore par Soule ([2]) (qui a seulement mesuré le coefficient de Hall à 295 et 77°K). Nous avons tenté d'expliquer ces résultats expérimentaux à partir d'un modèle simplifié ([3]) dérivé du modèle de Slonczewski et Weiss ([4]) : la séparation ΔE entre les bandes π de valence et de conduction est supposée nulle, ainsi que le paramètre γ_2 d'interaction entre plans second-voisins; les paramètres d'interaction γ_0 et γ_1 sont respectivement pris égaux à 2,8 et 0,27 eV.

Ce modèle permet de calculer en fonction de la position du niveau de Fermi le nombre de trous N_t dans la bande de valence et le nombre d'électrons N_e dans la bande de conduction à toutes les températures.

Lorsque le niveau de Fermi s'éloigne de la zone de recouvrement des deux bandes, le rapport des mobilités des électrons et des trous n'a plus qu'une faible influence sur la valeur du coefficient de Hall, et l'on ne commet pas une grosse erreur en admettant que ce rapport est égal à 1, quelle que soit la température (cette hypothèse exclut probablement le cas des échantillons nos 2 et 3). On peut alors calculer le coefficient de Hall et sa variation thermique à partir du seul paramètre $\Delta\varepsilon_0$ qui représente le déplacement du niveau de Fermi. La figure 3 montre qu'il est possible de choisir $\Delta\varepsilon_0$ de manière à obtenir un accord satisfaisant entre les courbes théoriques et les valeurs expérimentales du coefficient de Hall des échantillons nos 5, 7 et 8.

Les valeurs de $\Delta\varepsilon_0$ obtenues à partir du diamagnétisme et à partir de l'effet Hall sont confrontées dans le tableau ci-dessous. L'accord entre ces deux séries de valeurs est raisonnable, compte tenu du caractère approximatif des déterminations effectuées dans le cas du diamagnétisme. Le détail des calculs et la discussion de ces résultats feront l'objet d'une autre publication.

	$\Delta\varepsilon_0$ évalué à partir	
Échantillons.	du diamagnétisme (eV).	de l'effet Hall (eV).
N° 2 boré 1 fois, retraité 30 mn........	0,048	Indéterminé
3 » 1 fois, » 1 h..........	0,063	»
5 » 2 fois, » 1 h..........	0,082	0,123
7 » 2 fois, » 4 h..........	0,074	0,098
8 » 3 fois, » 1 h..........	~0,25	0,29

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) J. W. Mac Clure, *Phys. Rev.*, 119, n° 2, 1960, p. 606-613.

(2) D. E. Soule, *Proceeding of the 5th Conference on Carbon*, 1, p. 13.

(3) Échantillon n° 3 choisi par le Groupe Français d'Étude des Carbones (G. F. E. C.) pour ses recherches en coopération.

(4) J. Slonczewski et P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, 109, 1957, p. 272.

(5) A. Marchand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3070.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

STRUCTURE DE LA MATIÈRE. — *Indices des mélanges de para-azoxyanisole et de para-azoxyphénétole dans l'état nématique.* Note (*) de M. **Pierre Chatelain** et Mlle **Monique Germain**, transmise par M. Jean Wyart.

Détermination des indices des mélanges de para-azoxyanisole et para-azoxyphénétole dans le domaine d'existence de la phase nématique pour plusieurs longueurs d'onde. On constate que les indices des divers mélanges peuvent être calculés à partir des indices des constituants, à condition d'utiliser les températures réduites.

Nous avons mesuré les indices du para-azoxyanisole, du para-azoxyphénétole ([1]) et des mélanges de ces deux substances titrant 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 en para-azoxyphénétole, en utilisant, avec quelques modifications, la méthode du prisme décrite par O. Pellet et P. Chatelain ([2]) pour la détermination des indices d'un monocristal liquide de type nématique.

Les mesures ont été faites dans tout le domaine de température où la phase nématique existe. Nous y avons ajouté les valeurs des indices du liquide isotrope au voisinage des températures de fusion isotrope. Les tableaux suivants donnent les résultats pour trois longueurs d'onde du cadmium et la raie D du sodium.

Para-azoxyanisole.

λ.......	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
95°........	1,550	1,864	1,558	1,894	1,581	1,974	1,593	2,029
100........	1,550	1,857	1,558	1,885	1,581	1,964	1,594	2,018
110........	1,550	1,839	1,559	1,866	1,588	1,942	1,595	1,995
120........	1,552	1,819	1,562	1,843	1,585	1,917	1,600	1,967
125........	1,554	1,807	1,565	1,829	1,589	1,902	1,604	1,949
130........	1,558	1,791	1,570	1,813	1,593	1,882	1,611	1,928
133........	1,562	1,778	1,574	1,800	1,598	1,865	1,617	1,910
136........	1,568	1,762	1,581	1,779	1,605	1,843	1,626	1,885
	n.		n.		n.		n.	
138°........	1,629		1,642		1,682		1,707	

$\tau = 0,2$.

λ........	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
95°........	1,542	1,866	1,550	1,895	1,569	1,976	1,582	2,032
100........	1,542	1,858	1,550	1,887	1,570	1,966	1,582	2,021
110........	1,542	1,842	1,550	1,869	1,572	1,946	1,585	1,999
120........	1,544	1,823	1,553	1,849	1,574	1,922	1,588	1,972
125........	1,546	1,811	1,555	1,837	1,576	1,908	1,591	1,957
130........	1,548	1,798	1,558	1,823	1,580	1,892	1,595	1,939
135........	1,552	1,782	1,562	1,805	1,585	1,872	1,601	1,917
138........	1,555	1,770	1,566	1,793	1,590	1,856	1,607	1,900
140........	1,559	1,760	1,569	1,782	1,595	1,842	1,612	1,885
	n.		n.		n.		n.	
142°........	1,621		1,635		1,674		1,699	

$\tau = 0,4$.

λ........	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
96°........	1,534	1,866	1,542	1,896	1,561	1,977	1,572	2,033
100	1,534	1,861	1,542	1,889	1,561	1,969	1,572	2,024
110	1,534	1,844	1,542	1,872	1,562	1,949	1,574	2,002
120	1,535	1,826	1,543	1,853	1,563	1,927	1,577	1,977
130	1,537	1,804	1,545	1,831	1,567	1,901	1,581	1,948
135	1,539	1,792	1,548	1,817	1,570	1,886	1,585	1,931
140	1,543	1,777	1,552	1,799	1,575	1,867	1,589	1,910
143	1,546	1,767	1,556	1,785	1,579	1,854	1,594	1,893
146	1,551	1,749	1,562	1,765	1,584	1,834	1,600	1,872
	n.		n.		n.		n.	
148°........	1,614		1,628		1,664		1,689	

$\tau = 0,6$.

λ........	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
118°........	1,525	1,834	1,532	1,861	1,551	1,938	1,562	1,989
120	1,525	1,830	1,533	1,857	1,551	1,933	1,563	1,984
130	1,521	1,811	1,534	1,837	1,553	1,910	1,565	1,957
140	1,529	1,789	1,538	1,813	1,558	1,882	1,572	1,924
145	1,532	1,774	1,541	1,797	1,562	1,865	1,577	1,904
149	1,537	1,759	1,546	1,779	1,568	1,847	1,582	1,884
152	1,542	1,739	1,551	1,763	1,574	1,827	1,587	1,865
	n.		n.		n.		n.	
154°........	1,605		1,618		1,655		1,679	

$\tau = 0,8$.

λ........	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
123°........	1,517	1,833	1,524	1,860	1,541	1,937	1,552	1,989
130	1,517	1,821	1,524	1,847	1,541	1,921	1,553	1,972
140	1,518	1,801	1,526	1,826	1,543	1,897	1,556	1,943
150	1,522	1,776	1,529	1,800	1,548	1,866	1,563	1,909
155	1,526	1,761	1,533	1,783	1,553	1,847	1,568	1,889
159	1,531	1,744	1,539	1,764	1,559	1,825	1,575	1,869
	n.		n.		n.		n.	
162°........	1,596		1,609		1,644		1,666	

Para-azoxyphénétole.

λ........	6 438 Å.		5 890 Å.		5 086 Å.		4 800 Å.	
	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.	n_0.	n_e.
131°........	1,509	1,827	1,515	1,853	1,532	1,930	1,542	1,981
140	1,509	1,812	1,515	1,837	1,532	1,910	1,543	1,960
150	1,510	1,791	1,516	1,815	1,534	1,885	1,546	1,933
155	1,511	1,779	1,518	1,802	1,536	1,871	1,548	1,917
160	1,513	1,764	1,521	1,788	1,540	1,854	1,552	1,898
164	1,516	1,751	1,525	1,773	1,544	1,835	1,557	1,878
167	1,521	1,738	1,530	1,758	1,550	1,818	1,563	1,860
	n.		n.		n.		n.	
169°........	1,586		1,599		1,632		1,654	

Interprétation des résultats. — La température de fusion isotrope des mélanges, t_{fm}, est comprise entre les températures de fusion isotrope du para-azoxyanisole $t_{fa} = 137^{\circ}$ et du para-azoxyphénétole $t_{fp} = 168^{\circ}$. Il s'ensuit que l'un des deux constituants peut, à une température t, se trouver dans le mélange, dans un état différent de celui dans lequel il se trouve à l'état pur, à cette même température.

Les indices, à la température t, d'un mélange, se calculent, à partir des indices des constituants, à condition de prendre leurs valeurs à la température t_p pour le para-azoxyphénétole et à la température t_a pour le para-azoxyanisole, températures telles que

$$t_{fp} - t_p = t_{fa} - t_a = t_{fm} - t.$$

La relation est alors une loi de correspondance par additivité. Soit par exemple à calculer, pour la raie D, les indices à 140° du mélange de titre $\tau = 0{,}4$ dont le point de fusion isotrope est $t_{fm} = 147^{\circ}$ d'où $t_{fm} - t = 7^{\circ}$.

A la température $t_a = t_{fa} - 7^{\circ} = 130^{\circ}$ l'indice extraordinaire du para-azoxyanisole est 1,813, l'indice ordinaire 1,570. A la température $t_p = t_{fp} - 7^{\circ} = 161^{\circ}$ l'indice extraordinaire du para-azoxyphénétole est 1,784, l'indice ordinaire 1,521.

Les indices du mélange à 140° seront :

$$n'_e = 1{,}802 \times 0{,}6 + 1{,}784 \times 0{,}4 = 1{,}802,$$
$$n'_0 = 1{,}570 \times 0{,}6 + 1{,}521 \times 0{,}4 = 1{,}550,$$

qui sont, aux erreurs d'expérience près, les valeurs trouvées expérimentalement (à savoir 1,799 et 1,552).

On a une concordance analogue quels que soient t, λ et τ. Ce résultat est d'autant plus intéressant que Maier et Saupe [3] ont fait une théorie de l'état nématique qui les a conduits à conclure que les propriétés de deux corps nématiques sont semblables si on les compare aux mêmes températures réduites, définies par

$$\theta = \frac{T}{T_f} \frac{d_f^2}{d^2},$$

où T et T_f sont les températures absolues correspondant aux températures centigrades t et t_f ; d et d_f étant les densités correspondantes dans l'état nématique.

Si l'on fait les calculs, on trouve que, à moins de 1/100 près, $1 - \theta$ est proportionnel à $t_f - t$, dans les limites où T varie.

En conclusion, les indices des mélanges se déduisent par additivité des indices des constituants, à condition de prendre pour valeurs des indices des trois substances envisagées, celles qui correspondent aux mêmes températures réduites.

Ce résultat nous paraît être un argument important en faveur de la théorie de Maier et Saupe.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Nous aurions pu ne pas reprendre les indices des produits purs, mais, par suite de difficultés de repérage des températures quand on change de produit et de four, il nous a paru préférable de les mesurer à nouveau.

(2) O. PELLET et P. CHATELAIN, *Bull. Soc. franc. Minér.-Crist.*, 1950, p. 154.

(3) W. MAIER et A. SAUPE, *Z. Naturforschung*, 14 *a*, n° 10, 1959, p. 882 et 15 *a*, n° 4, 1960, p. 287.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie
de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PHYSICO-CHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Anomalie de première espèce de l'indice de réfraction de* γ-AgI *en couches minces.* Note (*) de M. **Guy Perny**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans cette Note, on donne, pour la première fois, la variation complète et anormale de l'indice de réfraction au voisinage de l'épaisseur critique des couches minces de γ-AgI, phénomène connu sous le nom d'anomalie de première espèce des couches minces solides.

On sait [(1), (2)] que les propriétés optiques des couches minces présentent des anomalies, lorsque les épaisseurs atteignent des valeurs de l'ordre de 1000 à 2 000 Å. La question s'était posée de savoir si ces anomalies ne pouvaient provenir d'un effet d'interférences, les épaisseurs invoquées étant précisément de l'ordre de $\lambda/4$; elle a été résolue depuis : les anomalies observées correspondent à des variations réelles des constantes optiques des couches considérées, d'autant plus que l'on connaît des variations du même ordre pour la résistivité électrique [(3), (4)]. Nous conviendrons, avec Mayer (5), de les qualifier d'anomalies de première espèce, pour les distinguer d'un autre phénomène, analogue quant à son aspect, mais différent quant aux mécanismes physiques impliqués.

Dans la présente Note, nous nous proposons de montrer une variation complète de l'indice de réfraction au voisinage de l'épaisseur critique, apportant ainsi une contribution supplémentaire à la connaissance de cette anomalie. En effet, Hill et Weaver (6) avaient bien montré que l'indice n et le coefficient d'extinction k d'une couche mince de chrome

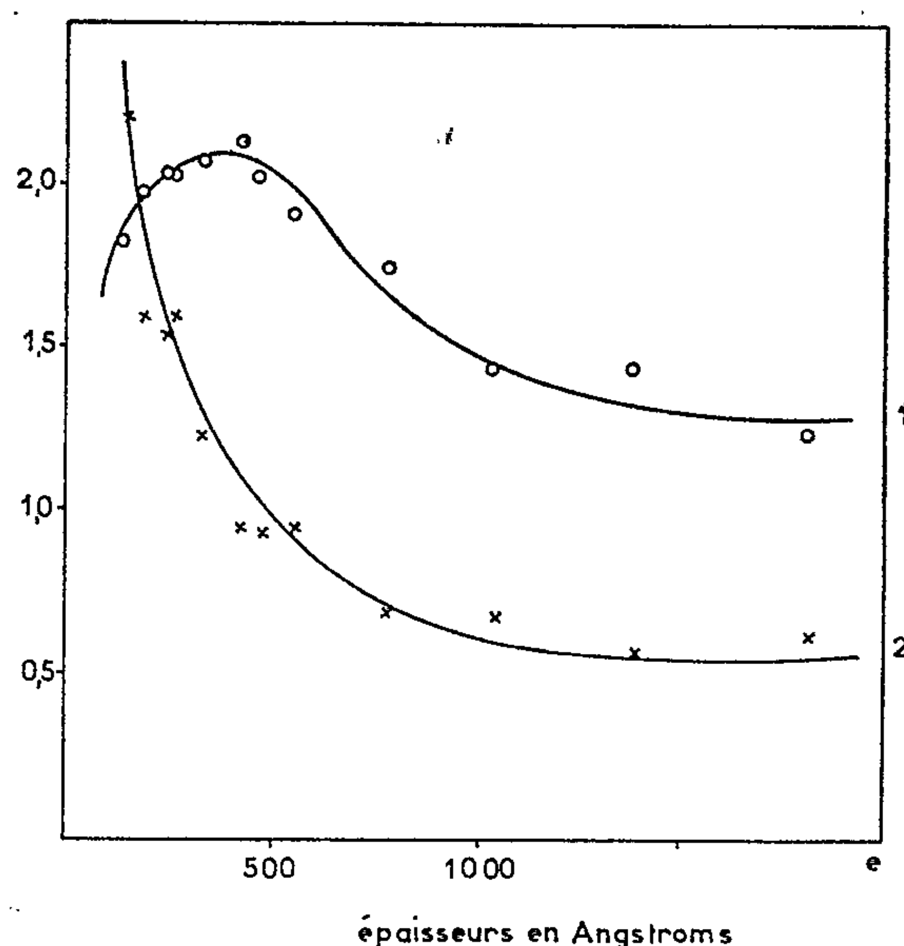


Fig. 1.
Courbe 1 : k_e; courbe 2 : n_e (d'après Hill et Weaver).

variaient en fonction de l'épaisseur *e* d'une manière proche de celle qui correspond à la théorie classique de la dispersion anormale en fonction des fréquences (*fig.* 1). Leur travail n'indique cependant que la partie de la courbe caractérisée par une variation de *dn/de* négative. Nous voulons montrer, par la figure 2, que le coefficient angulaire de ladite variation s'annule et change de signe, ce qui révèle une morphologie très semblable

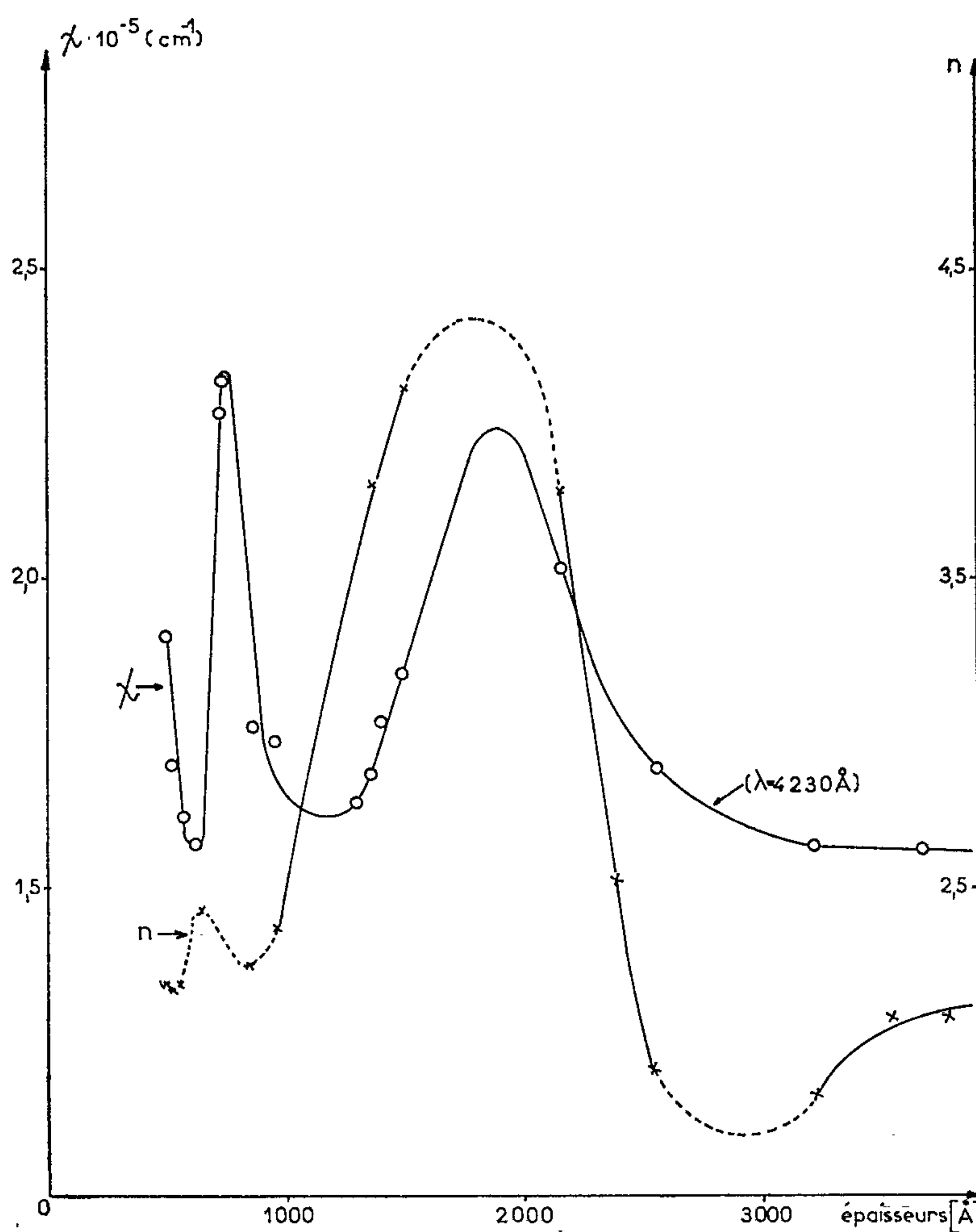


Fig. 2. — Anomalie de première espèce des constantes optiques pour γ-AgI.

à celle de la dispersion anormale classique. On pourrait l'appeler « dispersion massique ».

Les résultats consignés sur la figure 2 se rapportent à des couches minces d'iodure d'argent, obtenues par ioduration de dépôts d'argent métallique, eux-mêmes préparés par évaporation thermique d'argent dans un vide de 2.10^{-5} torr.

Les épaisseurs ont été déterminées par la méthode interférentielle de Nomarski, avec une erreur absolue de l'ordre de 20 Å dans le domaine

de variation considéré. Les indices sont connus par la méthode d'Abelès et les coefficients d'absorption (pour $\lambda = 4\,230$ Å, longueur d'onde du maximum d'absorption de γ-AgI à la température ambiante), par les rapports, mesurés par photogoniométrie, de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

Plusieurs théories ont été proposées pour l'explication de ces anomalies. Hill et Weaver après avoir tenté une interprétation sur la base de la théorie de Maxwell-Garnett étaient arrivés à la conclusion qu'une théorie de la dispersion par des particules sphériques ou ellipsoïdales devait être complétée par une hypothèse supplémentaire d'ordre expérimental, à savoir que les couches minces étaient constituées par des grains métalliques de dimensions finies, éventuellement des agrégats de grains, oxydés superficiellement. Les anomalies proviendraient, dans cette hypothèse, des influences conjointes et contradictoires des indices et des coefficients d'absorption du noyau métallique et de la surface oxydée des grains.

En d'autres termes, les auteurs y verraient une méthode pour déceler d'éventuelles inhomogénéités des substances. A cela nous devons objecter que, dans le cas particulier de l'iodure d'argent que nous avons étudié, cette théorie ne peut pas être retenue, car il est pratiquement exclu que les grains d'argent ne soient pas complètement transformés en iodures.

Nous avons déjà mentionné du reste que les anomalies de première espèce pouvaient être observées aussi bien avec les oxydes qu'avec les halogénures [3], sans compter les métaux purs, étudiés par les auteurs précédemment cités.

Aucune théorie ne permet encore actuellement d'expliquer, d'une manière satisfaisante, ces anomalies de première espèce, mais une tentative nouvelle vient d'être faite dans ce sens, récemment, par Grard [7], et il est permis d'en attendre des développements nouveaux à la suite d'une confrontation de son travail avec les résultats expérimentaux exposés dans cette Note.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Goos, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 606.
(2) Essers, *Ann. Phys.*, 28, 1937, p. 297.
(3) Perny et coll., *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618; 252, 1961, p. 4137; 253, 1961, p. 1659.
(4) David, *Thèse*, Alger, 1960.
(5) Mayer, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 172.
(6) Hill et Weaver, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1464.
(7) Grard, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 109.

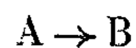
(Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides, École Supérieure de Chimie, Mulhouse.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Évolution des réactions chimiques, compte tenu de la chaleur libérée.* Note (*) de M. **Roger Ben-Aïm**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est établi que le développement dans le temps des réactions chimiques, même supposées simples, est analogue à celui des réactions en chaînes ramifiées, si l'on tient compte de la chaleur libérée.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons envisagé l'influence de la chaleur libérée sur le développement d'une réaction en chaînes chimiques ramifiées. Nous avons ainsi établi que « toute réaction exothermique en chaînes, possède un facteur de ramification positif », le milieu étant supposé gazeux, infini. Dans cette publication, nous voulons établir une proposition plus générale : toute réaction *exothermique*, même si la cinétique en est supposée non en chaînes, se développe cependant comme une réaction en chaînes ramifiées dont le facteur de ramification est *positif*.

Prenons l'exemple de la réaction symbolique en phase gazeuse



$$A \rightarrow B$$

supposée d'ordre 1 par rapport à A.

Désignons par :

Q, la quantité de chaleur dégagée par mole de A transformée;

E, l'énergie d'activation;

v_0, la vitesse initiale, par unité de volume;

v, la vitesse instantanée, par unité de volume;

ρ, la masse spécifique;

c_v, la chaleur spécifique;

T, la température absolue du milieu;

[A], la concentration en molécules A;

n, la concentration des molécules A possédant au moins l'énergie E.

La réaction étant du premier ordre, on a

$$v = k[A],$$

k, constante de vitesse ne dépend pratiquement que de la température.

Si l'on suppose que la réaction ne se produit pas, donc que le milieu initial est à l'état d'équilibre, les molécules A sont réparties en différents niveaux d'énergie, conformément à la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. Donc

$$n = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

C, constante (en première approximation);

R, constante des gaz parfaits.

Lorsque la réaction chimique s'effectue, cette distribution est évidemment perturbée, mais nous admettrons qu'elle l'est peu tant que la vitesse de la réaction n'est pas excessivement rapide.

Au cours du temps, la vitesse instantanée v varie pour deux raisons principales :

— diminution de la concentration du réactif A (consommation du réactif initial);

— variation de la température du milieu (par suite de l'exothermicité de la réaction).

L'évolution dans le temps des réactions chimiques est souvent envisagée indépendamment de l'énergie qu'elles libèrent, on aboutit ainsi, en tenant compte de la consommation des réactifs, aux lois pour les réactions du premier ordre, du deuxième ordre, ... ou à des lois plus complexes suivant le mécanisme réactionnel envisagé.

Par contre, nous négligerons ici la consommation des réactifs. Donc nos résultats ne seront applicables qu'aux premiers stades de la réaction. C'est là une simplification habituelle pour l'étude des réactions en chaînes. Il en résulte que dans nos raisonnements [A] sera constant tandis que n variera uniquement par suite de la variation de température.

Pendant l'intervalle de temps dt, la réaction dégage par unité de volume la quantité de chaleur $v\mathrm{Q}\,dt$ qui sert à réchauffer le milieu (celui-ci étant supposé non borné, les pertes de chaleur aux parois n'existent pas). On a donc

$$\rho c_v\,d\mathrm{T} = v\mathrm{Q}\,dt \qquad \text{ou} \qquad d\mathrm{T} = \frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v} v\,dt.$$

Cette variation de la température entraîne une variation de la concentration des molécules activées

$$n = \mathrm{C}\exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}\right),$$

donc

$$dn = n\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\,d\mathrm{T}$$

et

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v} v n = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v} k[\mathrm{A}]\,n.$$

Posons

$$\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v} k[\mathrm{A}] = \varphi.$$

Pour un système initial donné, φ ne dépend que de la température instantanée du milieu. On a donc

$$\frac{dn}{dt} = \varphi n.$$

Cette expression est identique à l'équation de ramification des centres actifs dans une réaction en chaînes chimiques pour laquelle les centres

actifs en concentration n, par l'intermédiaire desquels s'effectue la réaction, existent initialement dans le milieu et ne sont créés que par la réaction de ramification.

D'ailleurs l'identité de rôle, entre les centres actifs chimiques et les molécules A activées, pour l'acte cinétique est évidente.

Il en résulte que la réaction chimique qui s'effectue par l'intermédiaire des molécules activées se comporte comme une réaction en chaînes ramifiées.

Il apparaît immédiatement dans l'expression du facteur de ramification que celui-ci est positif si la réaction est exothermique et négatif si elle est endothermique.

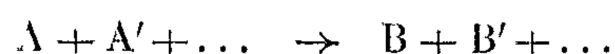
Notons que si la réaction symbolique est supposée d'ordre α par rapport à A, la seule modification à apporter au raisonnement précédent consiste à poser

$$v = k[\mathrm{A}]^{\alpha},$$

ce qui donnerait

$$\varphi = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\,\frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v}\,k[\mathrm{A}]^{\alpha}.$$

D'autre part si la réaction était du type



$$\mathrm{A} + \mathrm{A}' + \ldots \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{B}' + \ldots$$

avec une vitesse de la forme

$$v = f([\mathrm{A}], [\mathrm{A}'], \ldots),$$

on aurait encore

$$\varphi = \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}^2}\,\frac{\mathrm{Q}}{\rho c_v}\,f([\mathrm{A}], [\mathrm{A}'], \ldots).$$

Ceci établit la généralité de notre proposition.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) R. Ben-Aïm, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 683 (*Thèse*, Paris, 1960).

(*Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la dissolution anodique du nickel dans les solutions sulfuriques concentrées.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin** et **Michel Keddam**, présentée par M. Jean Wyart.

L'utilisation d'une électrode à disque montre qu'avec les solutions concentrées d'acide sulfurique, le courant de dissolution est essentiellement limité par la diffusion convective dans les régions d'activité et de transpassivité. L'observation microscopique d'une anode immobile révèle dans ces régions la formation de $NiSO_4, 6H_2O$. L'espèce dont la diffusion intervient serait donc l'eau ou un composé associé à l'eau.

Le relevé potentiostatique de la courbe courant-tension anodique au cours de la dissolution du nickel dans l'acide sulfurique laisse apparaître deux zones d'activité, l'une précédant la passivité, l'autre se situant dans le domaine de transpassivité. Nous avons cherché, dans les deux zones d'activité, à préciser ce qui limite le courant de dissolution dans les solutions concentrées.

L'emploi d'une électrode à disque tournant permet de savoir si le courant est régi par une réaction électrochimique ou par la diffusion convective [1]. Des mesures que nous avons effectuées avec un disque de diamètre 4 mm et des solutions à 25°C nous ont déjà montré que lorsque la concentration est égale ou inférieure à 1 N, le courant n'est pas régi par la diffusion convective [2]. L'étude menée cette fois avec des solutions plus concentrées, les autres conditions restant les mêmes, n'a pratiquement montré aucun changement dans l'allure des courbes jusqu'à la concentration 4 N. Au-delà, la rotation du disque entraîne une modification qui, à peine décelable à 4 N, devient très nette par la suite.

Nous donnons (*fig.* 1), pour différentes vitesses de rotation, les courbes courant-tension potentiostatiques relatives à la dissolution d'une anode de nickel polycristallin de haute pureté (origine Johnson) dans une solution sulfurique 8 N. La tension est repérée par rapport à une électrode au calomel immergée dans une solution saturée de chlorure de potassium (E. C. S.). Il est à remarquer que cette tension englobe un terme ohmique RI dû à la résistance R du milieu entre le métal constituant l'anode et l'électrode de référence. Aux faibles tensions, la zone d'activité (*a* de la figure 1) est constituée d'une courbe ascendante suivie d'un palier indiquant un courant I_p. Ce courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation Ω de l'électrode, donc régi essentiellement par la diffusion convective [1]. La passivité apparaît brusquement, comme dans le cas du fer. La diminution brutale du courant oblige à effectuer un enregistrement potentiocinétique (1 V/h) autour de l'extrémité du palier pour déterminer la tension correspondant à ce point. On observe un accroissement linéaire de cette tension en fonction de l'intensité, aux vitesses de rotation supérieures à 500 t/mn. Ceci peut

être dû au terme ohmique RI_p de la tension anodique car une coupure du courant I_p effectuée en 10^{-8} s avec un relai à mercure a montré que la résistance R est d'environ 4 ohms. La présence de ce terme ohmique ne permet pas de tracer avec un potentiostat la partie descendante de la courbe courant-tension, aussi n'est-elle pas indiquée sur la figure 1. Par ailleurs, nous n'indiquons la zone de passivité que partiellement, en pointillé. Le très faible courant qui lui correspond est indépendant de Ω. Dans la zone de transpassivité (*b* de la figure 1), le nickel redevient actif et la rotation de l'électrode entraîne un accroissement notable du courant maximal. Cependant, l'accroissement est moins important que dans la

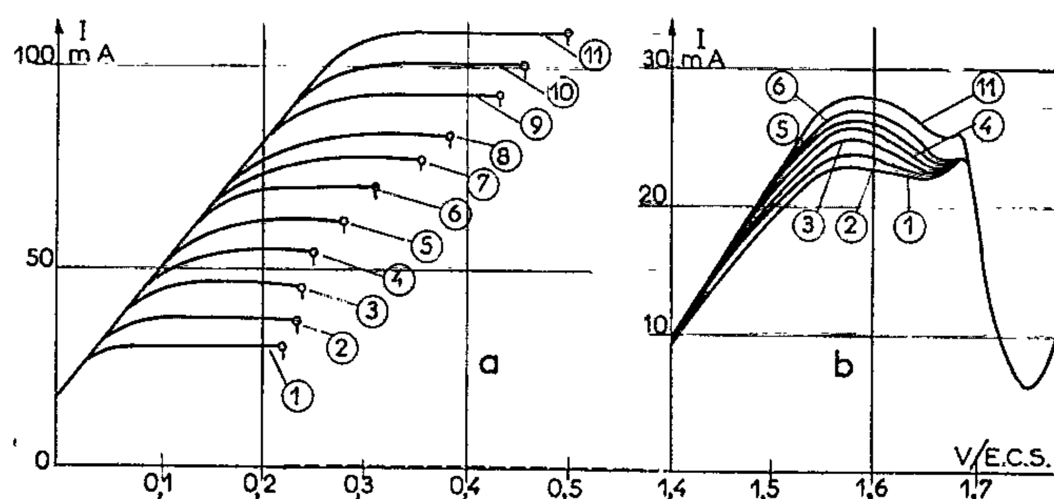


Fig. 1. — Déformation des courbes courant-tension en fonction de la vitesse de rotation du disque exprimée en tours par minute. Électrolyte H_2SO_4 8 N (*a*, activité; *b*, transpassivité).

(1) 150; (2) 260; (3) 370; (4) 495; (5) 635;
(6) 800; (7) 975; (8) 1170; (9) 1380; (10) 1620; (11) 1860.

zone d'activité proprement dite et l'intensité n'est pas proportionnelle à $\Omega^{1/2}$; le courant n'est donc que partiellement régi par la diffusion convective. On note ensuite une diminution du courant, indépendante de la vitesse de rotation du disque.

Avec des concentrations beaucoup plus élevées de l'électrolyte, la diffusion convective peut devenir un phénomène prépondérant, qu'il s'agisse de l'activité proprement dite ou de la transpassivité. Comme exemple, nous donnons (*fig.* 2) les courbes courant-tension obtenues dans les mêmes conditions que les précédentes, avec un électrolyte 24 N. L'anode est beaucoup moins passive qu'elle ne l'est avec les solutions moins concentrées et le courant minimal, encore notable, augmente avec la vitesse de rotation du disque. Dans la région de transpassivité, on observe un palier qui se réduit progressivement à un point d'inflexion lorsque la vitesse de rotation augmente. Les intensités I_A et I_T qui correspondent aux deux paliers d'activité (activité proprement dite et transpassivité) sont proportionnelles à $\Omega^{1/2}$ jusqu'à 2 000 t/mn, ce qui montre que dans cette gamme de vitesse les deux paliers sont déterminés par la diffusion convective.

Aux vitesses plus élevées, les variations de I_T deviennent faibles, puis nulles tandis que I_A n'atteint une valeur stationnaire que pour des valeurs de Ω supérieures à 10 000 t/mn.

Lorsque le courant est limité par la diffusion convective, I_A et I_T sont pratiquement égaux. Le tableau ci-contre indique les valeurs de ces courants pour différentes vitesses de rotation et différentes concentrations de l'électrolyte.

	Ω (t/mn).									
	260.		495.		800.		1 170.		1 620.	
Concentration N.	I_A (mA).	I_T (mA).	I_A (mA).	I_T (mA).	I_A (mA).	I_T (mA).	I_A (mA).	I_T (mA).	I_A (mA).	I_T (mA).
12.....	20	24	28	34	36	42	44	52	53	60
16.....	20	18	29	26	38	36	47	44	55	54
24.....	11	11	16	15	20	20	24	23	27	26

On est donc amené à supposer que l'espèce dont la diffusion limite le courant est la même dans les domaines d'activité et de transpassivité et pour obtenir des renseignements sur cette espèce, nous avons procédé à l'examen microscopique de l'électrode en cours d'électrolyse ([3]).

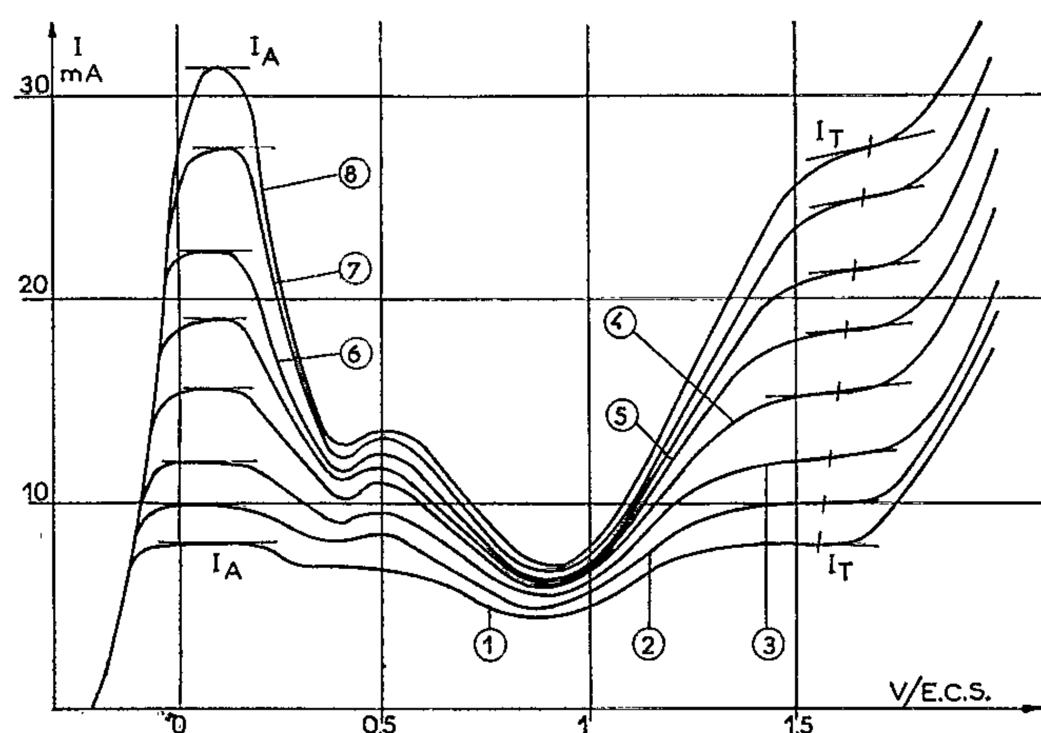


Fig. 2. — Déformation des courbes courant-tension en fonction de la vitesse de rotation du disque exprimée en tours par minute. Électrolyte H_2SO_4 24 N.
(1) 150; (2) 200; (3) 300; (4) 500; (5) 700; (6) 1000; (7) 1500; (8) 1900.

L'observation de la surface d'une anode immobile en cours de dissolution révèle, dès que la concentration de l'électrolyte atteint 8 N, une couche cristalline fortement biréfringente qui devient compacte à 12 N. Cette couche ne se forme d'ailleurs pas à toutes les tensions. La courbe courant-tension est un peu différente des précédentes, la diffusion convective ne se produisant pas de la même façon lorsqu'on utilise la base inférieure d'un cylindre comme c'est le cas avec l'électrode à disque tournant. La couche cristalline commence à apparaître un peu avant le maximum

d'activité, recouvre entièrement la surface aux tensions comprises entre ce maximum et le domaine de passivité, disparaît pendant la passivité et recommence à se former dans la région de transpassivité un peu avant le palier. Aux tensions correspondant au palier, elle est à nouveau très compacte, puis elle commence à se dissoudre lorsque débute le dégagement d'oxygène (fin du palier), se désagrège et disparaît. Elle se dissout rapidement lorsqu'on coupe le courant.

Le dispositif microphotographique de grossissement 500 qui nous a déjà servi à reconnaître le sulfate ferreux qui se forme sur une électrode de fer actif (4) nous a permis de constater, quelle que soit la tension, que les cristaux apparaissant au voisinage de l'électrode de nickel sont constitués de sulfate de nickel hexahydraté monoclinique. A la température de la solution, la formation de ce corps est caractéristique d'un milieu pauvre en eau (5). L'examen des micrographies permet de distinguer l'angle $\beta = 98^o$ et l'angle de 72° des plans (110) et $(1\bar{1}0)$ du réseau monoclinique. L'apparition fréquente de ces deux angles est liée au faciès tabulaire courant du $NiSO_4$, $6H_2O$. Le retard optique $\delta = 2e\Delta n$ dû à la traversée du cristal reste voisin de 0,5 μm. On ne trouve pas dans les tables la différence Δn des indices ordinaire et extraordinaire, mais si l'on admet $\Delta n = 0{,}02$, on trouve $e = 12{,}5$ μm comme épaisseur moyenne des cristaux.

Ces renseignements sur la couche anodique nous en apportent sur l'espèce qui diffuse. Afin d'expliquer comment le milieu anodique est devenu suffisamment pauvre en eau pour permettre la formation à 25°C de sulfate de nickel hexahydraté monoclinique, on peut envisager la diffusion de l'eau ou d'un composé associé à l'eau. Cela expliquerait d'ailleurs la coïncidence entre l'apparition de ce sel et la limitation du courant par un processus de diffusion convective.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) V. G. Levitch, *Physico Chemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, 1962.
(2) I. Epelboin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 475.
(3) I. Epelboin et M. Froment, *Electrochem. Acta*, 6, 1962, p. 59.
(4) M. Froment, M. Keddam et Ph. Morel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2529.
(5) P. Groth, *Chemische Kristallographie*, Leipzig, 1908.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

RADIOCHIMIE. — *Sur les transformations chimiques accompagnant la désintégration du radium D* (^{210}Pb). Note (*) de Mme **Madeleine Adloff** et M. **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

La distribution des formes chimiques de RaE formé par désintégration de RaD dans les molécules de tétraphényl-plomb et chlorure de triphényl-plomb, a été déterminée par chromatographie sur papier.

Mortensen et Leighton (1) ont mis en évidence pour la première fois en 1934, les changements moléculaires accompagnant la désintégration de RaD dans la molécule de tétraméthyl-plomb. En 1953, Edwards, Day et Overman (2) ont déterminé quantitativement l'importance des ruptures de la molécule de $Pb(RaD)(CH_3)_4$ entraînées par la désintégration β de RaD. Plus récemment Nefedov et coll. [(3) à (6)] se sont intéressés à la répartition des formes chimiques de RaE (^{210}Bi) formé à partir de RaD incorporé dans les molécules de tétraphényl-plomb (Ph_4Pb) et de chlorure de triphényl-plomb (Ph_3PbCl). Ces auteurs ont employé des techniques variées (adsorption, extraction par solvant, chromatographie) pour analyser, en présence d'entraîneurs, les composés organobismuthiques radioactifs. La diversité des résultats obtenus révèle la difficulté fondamentale de l'identification des formes chimiques du radiobismuth. Nefedov et Grachev (5) distinguent les formes primaires provenant directement de l'ion moléculaire positif issu du processus nucléaire; les formes secondaires qui apparaissent par la recombinaison de fragments; les formes tertiaires enfin, particulièrement sujettes aux conditions de l'expérience, et résultant de l'interaction des précédentes avec le milieu environnant et avec les entraîneurs.

Nous avons déterminé par chromatographie sur papier les formes chimiques de RaE formé par désintégration de RaD dans Ph_4Pb à l'état solide et en solution dans le benzène, ainsi que dans les cristaux de Ph_3PbCl.

$Ph_4Pb(RaD)$ est obtenu avec une activité spécifique de 1 μCi/mg à partir de chlorure de Pb(RaD) et de phényl-lithium. Par action du chlore sur ce composé, on prépare $Ph_2Pb(RaD)Cl_2$ et finalement $Ph_3Pb(RaD)Cl$ par réaction mutuelle des deux composés précédents. L'activité de RaE atteint pratiquement sa valeur d'équilibre après un mois d'accumulation. Les cristaux sont ensuite dissous dans le benzène et la solution est analysée par chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1 avec deux solvants successifs : le benzène puis l'éther de pétrole, soit directement, soit après addition *séparément* de quelques milligrammes de Ph_3BiCl_2

ou Ph_3Bi comme entraîneurs. Les valeurs des coefficients R_F des formes du radiobismuth éventuellement présentes, sont les suivantes :

	Benzène.	Éther de pétrole.
Bi^{3+} ou Bi^0	0	0
Ph_2Bi^+	0,5 à 0,8	0
Ph_3Bi^{++}	1	0 + léger étalement
Ph_3Bi	1	0,9 à 1

L'activité du radiobismuth sur les chromatogrammes est déterminée aussitôt après l'analyse; elle est remesurée un mois plus tard au moment de l'équilibre radioactif entre RaD et RaE. Il est alors possible d'apporter les corrections rendues nécessaires par la formation de RaE au cours de la chromatographie (3,5 % de la valeur de l'activité à l'équilibre) et par le déficit en bismuth « minéral » fortement adsorbé sur les parois des récipients de verre ou quartz. Quelques chromatogrammes sont représentés sur la figure.

Les valeurs moyennes de la répartition des formes chimiques de RaE formé par désintégration de RaD sont indiquées dans le tableau suivant :

	$Ph_4Pb(RaD)$. Accumulation dans les cristaux.	$Ph_4Pb(RaD)$. Accumulation en solution dans le benzène (1 mg/cm³).	$Ph_3Pb(RaD)Cl$. Accumulation dans les cristaux.
$RaE^{3+} + RaE^0$	72 ± 3 %	77 ± 4 %	63 ± 4 %
$Ph_2RaE)^+$	18 ± 2	9 ± 1	22 ± 2
$Ph_3(RaE)^{++}$	8 ± 2	8 ± 2	13 ± 2
$Ph_3(RaE)$	~ 1	6 ± 4	~ 2

Ces résultats diffèrent considérablement des valeurs de Nefedov et coll. [5] qui ont obtenu par analyse chromatographique la répartition suivante de RaE accumulé dans les cristaux de $Ph_4Pb(RaD)$ et de $Ph_3Pb(RaD)Cl$:

	$Ph_4Pb(RaD)$.	$Ph_3Pb(RaD)Cl$.
$RaE^{3+} + RaE^0$	61 ± 4 %	41 ± 2 %
$Ph_2(RaE)^+$	–	32 ± 2
$Ph_3(RaE)^{++}$	9 ± 2	10 ± 1
$Ph_3(RaE)$	30 ± 3	17 ± 5

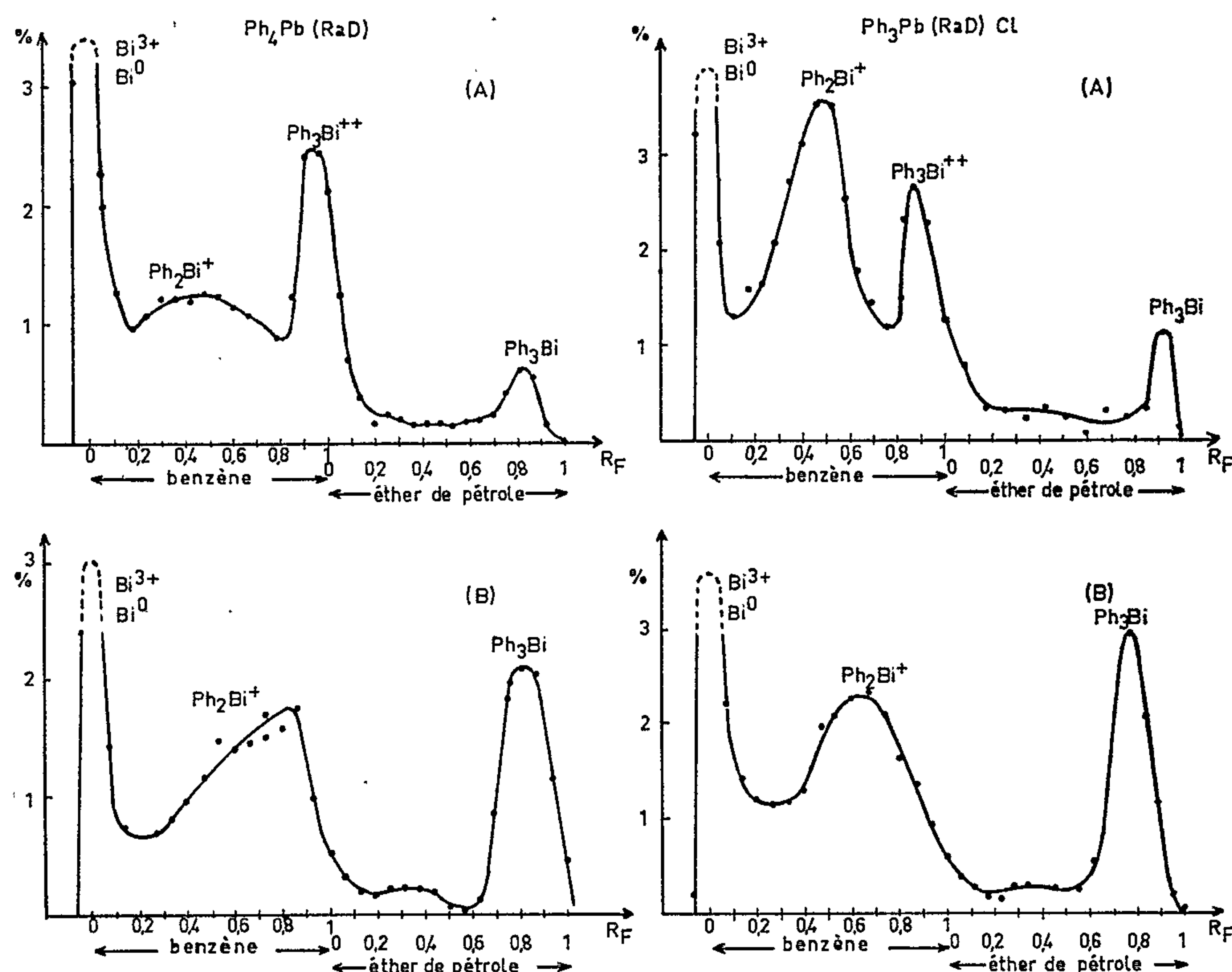
Ces auteurs ont toutefois ajouté *simultanément* les entraîneurs Ph_3Bi et Ph_3BiCl_2 dont on peut attendre des réactions mutuelles ou avec les formes de radiobismuth présentes à l'échelle des indicateurs radioactifs. Les courbes (A) et (B) de la figure illustrent l'intérêt de l'addition d'un seul entraîneur. La disparition de $Ph_3(RaE)^{++}$ en présence de Ph_3Bi est attribuée à l'échange isotopique



$$Ph_3(RaE)^{++} + Ph_3Bi \rightleftharpoons Ph_3Bi^{++} + Ph_3(RaE).$$

Cette réaction qui revient à un transfert d'électrons, serait lente [7] mais est déplacée vers la droite dans nos conditions expérimentales où le rapport des concentrations de $Ph_3(RaE)^{++}$ et Ph_3Bi est de l'ordre

de 10^{-8}. On peut alors déterminer avec précision le rendement de la forme $Ph_2(RaE)^+$ et par des expériences similaires la répartition de Ra E parmi les autres formes organobismuthiques. Le rendement en RaE « libre » est proche de la valeur du coefficient de conversion interne du photon γ de 47 keV succédant à l'émission β de RaD.



Analyse chromatographique des formes chimiques du bismuth (RaE) formé par désintégration β de RaD dans des cristaux de Ph_4Pb et de Ph_3PbCl. (A) en l'absence d'entraîneurs; (B) en présence de 0,5 mg de Ph_3Bi.

En conclusion, la technique même d'analyse peut entraîner une modification au moins quantitative, de la distribution réelle des formes chimiques des atomes issus d'une transformation radioactive. Cette difficulté a déjà été soulignée dans l'interprétation de l'effet Szilard et Chalmers dans les composés irradiés à l'état solide.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) R. A. Mortensen et P. A. Leighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2397.
(2) R. R. Edwards, J. M. Day et R. F. Overman, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1555.
(3) V. D. Nefedov et V. I. Andreev, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 563.
(4) V. D. Nefedov, Yu. A. Ryukhin et M. A. Toropova, *Radiokhymia*, 2, 1960, p. 458.
(5) V. D. Nefedov et S. A. Grachev, *Radiokhymia*, 2, 1960, p. 464.
(6) V. D. Nefedov, V. L. Bykhotsev, C. L. Wu et S. A. Grachev, *Radiokhymia*, 3, 1961, p. 225.
(7) V. D. Nefedov, E. N. Sinotova et V. D. Trenin, *Radiokhymia*, 2, 1960, p. 739.

(*Centre de Recherches nucléaires, Département de Chimie nucléaire, Strasbourg-Cronenbourg.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'influence du traitement de surface sur la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables du type 18/10 dans l'acide nitrique contenant du chrome hexavalent.* Note (*) de Mme **Madeleine Warzee** et M. **Philippe Berge** [1], transmise par M. Georges Chaudron.

Un traitement mécanique de la surface d'un acier inoxydable 18/10 améliore sa résistance à la corrosion intergranulaire dans l'acide nitrique bouillant additionné de chrome hexavalent, et supprime l'effet défavorable d'un recuit prolongé à 750°C. Par contre, si le traitement superficiel précède le recuit, l'effet favorable de l'écrouissage disparaît, contrairement au cas de la corrosion intergranulaire classique, révélée par le réactif de Strauss.

Dans une Note précédente [2], nous avons montré que la corrosion des aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température pouvait être fortement influencée par le traitement de surface initial de l'acier.

L'étude de l'influence de l'état de surface sur la corrosion de l'acier inoxydable a été poursuivie par une série d'essais dans une solution bouillante d'acide nitrique à 70 %, contenant 5 g/l de chrome hexavalent sous forme d'anhydride chromique. L'acier inoxydable austénitique utilisé contenait 18 % de chrome, 11 % de nickel, 0,04 % de carbone, 0,5 % de silicium et 1 % de manganèse. Les traitements de surface retenus après une série d'essais préliminaires consistaient, soit en un traitement d'usinage mécanique à la fraise, soit en un polissage électrolytique

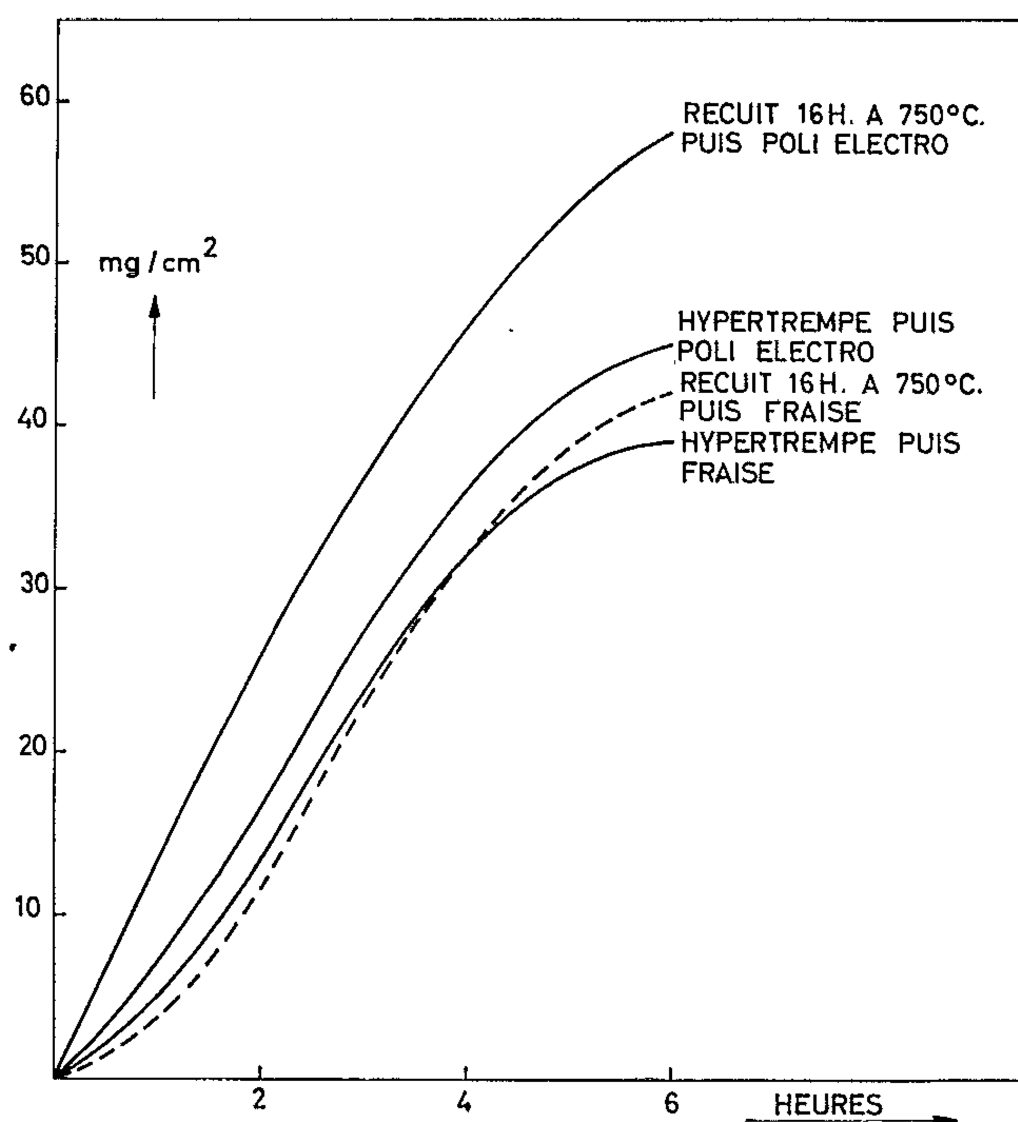


Fig. 1. — Acier inoxydable 18/10. Pertes de poids dans une solution bouillante d'acide nitrique à 70 % + 5 g/l Cr^{6+}.

en bain acétoperchlorique. L'usinage à la fraise confère au métal un écrouissage important, sur une profondeur supérieure à 30 μ ainsi que nous l'avons déterminé par une technique utilisant la diffraction des rayons X ([3]). La rugosité des surfaces a été déterminée au moyen d'un



Fig. 2. — Acier inoxydable 18/10 recuit 16 h à 750°C, puis poli électrolytiquement.

appareil profilographe. La profondeur moyenne (CLA) déterminée sur 1 cm de longueur de la plaquette est de 11 μ pour les échantillons fraisés et de 1,6 μ pour les échantillons polis électrolytiquement.

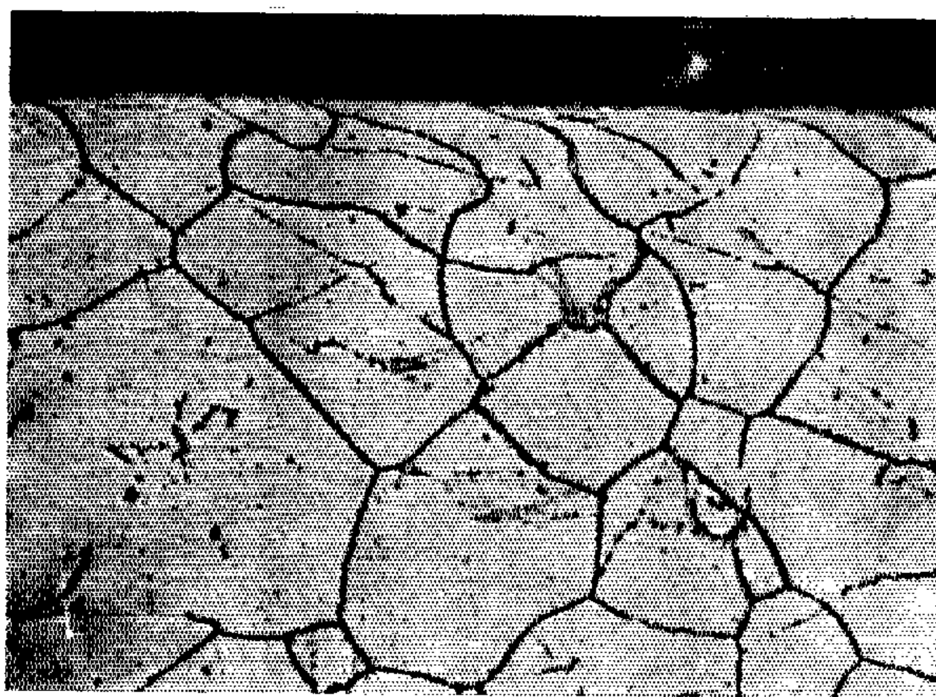


Fig. 3. — Acier inoxydable 18/10 recuit 16 h à 750°C, puis fraisé.

Ces traitements ont été appliqués, d'une part à des échantillons hypertrempés à partir de 1050°C, d'autre part à des échantillons ayant subi un recuit de 16 h à 750°C sous vide. Après l'attaque, les échantillons sont lavés, séchés et pesés. Les pertes de poids sont représentées par les courbes de la figure 1.



Fig. 4. — Acier inoxydable 18/10 fraisé, puis recuit 16 h à 750°C.
Échantillons traités 2 h dans une solution bouillante d'acide nitrique à 70 %
additionnée de 5 g/l de chrome hexavalent.
Attaque électrolytique 30 s sous 6 V dans l'acide oxalique à 10 %
(G × 370, coupe droite).

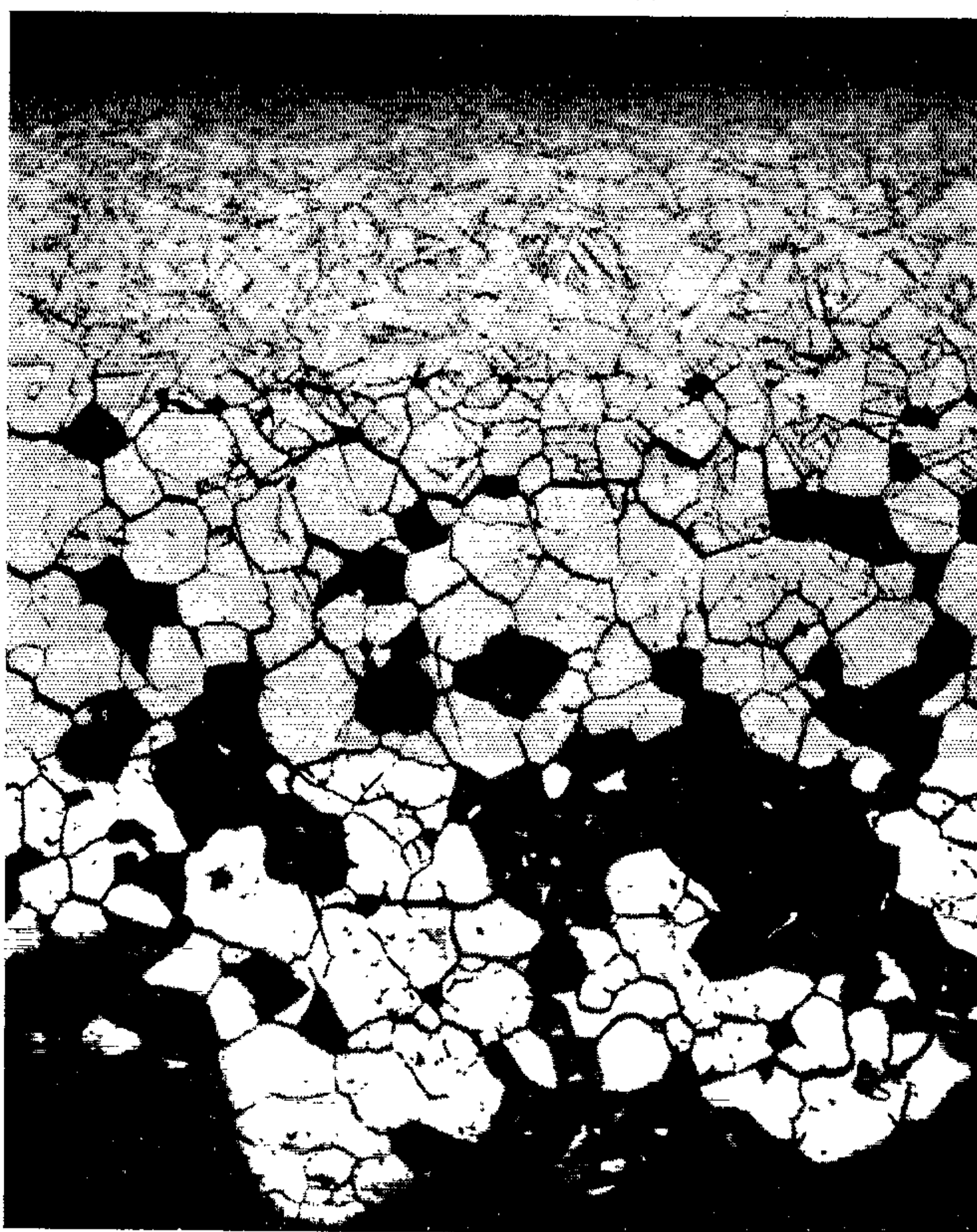


Fig. 5. — Acier inoxydable 18/10.
Échantillon découpé à la cisaille (bord écroui),
puis recuit 4 h à 675°C et traité dans le réactif sulfo-cuprique bouillant (G × 150).

On voit que le traitement d'écrouissage superficiel ralentit la vitesse d'attaque dans ce milieu et supprime l'effet défavorable dû au recuit à 750°C. Les photographies des figures 2 et 3 montrent qu'après une attaque de 2 h, la pénétration intergranulaire atteint déjà 50 μ sur un échantillon poli électrolytiquement alors qu'elle est invisible sur un échantillon fraisé.

Par contre, si le traitement mécanique de surface précède le recuit de 16 h à 750°C, l'effet favorable de l'écrouissage superficiel disparaît (*fig.* 4). Il faut noter que ces résultats sont très différents de ceux qui sont obtenus dans le réactif de Strauss mettant en évidence la corrosion intergranulaire classique, liée à la précipitation de carbures de chrome aux joints des grains. En effet, contre ce dernier type de corrosion intergranulaire, un écrouissage peut être très favorable, mais seulement s'il précède le traitement de sensibilisation par maintien dans la zone de température comprise entre 500 et 800°C (4), ainsi que le montre la photographie de la figure 5. Ces résultats confirment donc le fait que le mécanisme de la corrosion intergranulaire dans l'acide nitrique additionné d'ions très oxydants est tout à fait différent de la corrosion intergranulaire classique [(5), (6)].

(*) Séance du 8 juin 1964.

(1) Communauté Européenne de l'Énergie Atomique.

(2) M. Warzee, Ph. Berge, M. Maurice et J. Waty, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5566.

(3) M. Warzee, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty et Ph. Berge, Communication présentée aux *Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie*, octobre 1963 (à paraître dans les *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*).

(4) L. Colombier et J. Hochmann, *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*, Dunod, Paris, 1955.

(5) M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, 106, n° 3, 1959, p. 161-180.

(6) H. Coriou, A. Desestret, L. Grall et J. Hochmann, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4467.

(*Laboratoires de la Société d'Études, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie « S.E.R.A.I. », Bruxelles, Belgique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Élimination sous vide des traces ultimes de sodium contenues dans l'aluminium de zone fondue.* Note (*) de

M. **Gilles Revel**, Mme **Annick Lesbats** et M. **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les premières analyses par radioactivation de l'aluminium, raffiné par double électrolyse et purifié par « zone fondue » (1), ont montré que le sodium s'élimine principalement par un autre processus que la ségrégation par fusion de zone. Aussi avons-nous songé à associer un traitement préliminaire sous vide à la purification par « zone fondue ». L'emploi d'une nouvelle méthode d'analyse montre que les échantillons d'aluminium ainsi purifiés ont une concentration en sodium inférieure à 10^{-8}.

L'aluminium est traité dans des nacelles en graphite très pur revêtues intérieurement avec de l'alumine de haute pureté. Le brasquage en alumine a pour but d'isoler le métal du graphite; en effet, sous un vide de 2.10^{-7} torr la pellicule d'alumine recouvrant le métal fondu est trop fine pour isoler correctement celui-ci de la nacelle et il en résulte un risque de pollution et d'adhérence.

Pour préciser le mécanisme d'élimination sous vide du sodium, nous avons effectué des essais avec un radioisotope de cet élément introduit dans l'aluminium par irradiation dans les protons de 155 MeV au moyen de la réaction $^{27}_{13}Al$ (p, $3p$ $3n$) $^{22}_{11}Na$. La quantité de sodium contenue dans le métal avant et après chaque traitement est proportionnelle à l'activité du $^{22}_{11}Na$ mesurée au compteur γ à scintillation. Nos essais ont consisté à traiter par fusion prolongée, d'une part, de l'aluminium chargé en sodium radioactif dans des nacelles très propres à des températures et sous des pressions résiduelles différentes et, d'autre part, de l'aluminium très pur dans des nacelles contaminées en $^{22}_{11}Na$ radioactif.

Malgré une tension de vapeur élevée nous avons constaté que l'élimination complète du sodium ne peut être obtenue par un seul traitement de fusion sous vide. En effet, quelles que soient les conditions de vide et de température, une fraction importante de cet élément reste fixée dans la pellicule d'alumine qui se forme au cours de la fusion de l'aluminium. Nos expériences montrent que la quantité de sodium non distillée se répartit toujours dans la même proportion (environ 3/4 — 1/4) entre la pellicule d'alumine et le métal. Pour déplacer cet équilibre il est nécessaire d'extraire le sodium de la pellicule d'alumine. Cette extraction dépend de la qualité du vide et de la température de traitement. Sous un vide de 1.10^{-3} torr et à 700°C le sodium fixé dans la peau d'alumine ne s'élimine pas par évaporation. Par contre, sous un vide de 1.10^{-6} torr, 25 % du sodium contenu initialement dans l'aluminium distillent sur les parois de l'enceinte. A 900°C sous ce même vide de 1.10^{-6} torr la proportion de sodium éliminé est de 90 %.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié les échanges de sodium se produisant éventuellement entre la nacelle de graphite brasquée et l'aluminium. Si l'on fond de l'aluminium dans une nacelle contaminée en sodium 22, celui-ci peut pénétrer dans la pellicule d'alumine du métal. Mais nous n'avons pas pu déceler de pénétration du sodium dans l'aluminium. La sensibilité de détection dont nous disposions nous a permis de montrer que la quantité de sodium fixée dans la pellicule d'alumine est au moins 1500 fois plus grande que celle qui a pu pénétrer dans le métal.

En application de ces essais, nous avons pu définir les conditions de traitement de l'aluminium. Les échantillons de métal de haute pureté sont fondus et chauffés à 700°C sous des vides de 10^{-3} à 2.10^{-7} torr. Nous avons choisi cette température car la surchauffe de l'aluminium fondu augmente considérablement les risques de pollution par la nacelle et par l'atmosphère résiduelle. A cette température, une très grande partie du sodium reste fixée dans la pellicule d'alumine du métal, aussi la purification est réalisée en plusieurs étapes, la pellicule d'alumine étant éliminée par décapage après chaque fusion.

Pour déterminer avec précision les teneurs en sodium de nos échantillons d'aluminium avant et après traitement, nous avons utilisé une nouvelle méthode de dosage du sodium par radioactivation ([2]). Il n'est pratiquement pas possible dans un réacteur nucléaire, de trouver une position d'irradiation où il n'y ait pas de neutrons rapides. Ceux-ci créent par la réaction ${}^{27}_{13}\text{Al}$ (n, α) ${}^{24}_{11}\text{Na}$ le même radioisotope que la réaction en neutrons thermiques sur le sodium : ${}^{23}_{11}\text{Na}$ (n, γ) ${}^{24}_{11}\text{Na}$.

La méthode de dosage consiste à effectuer deux irradiations simultanées de deux prélèvements de l'échantillon avec les étalons sodium dans un même flux de neutrons, mais l'un des échantillons et son étalon sont enveloppés dans une feuille de 1 mm de cadmium qui arrête les neutrons thermiques (flux neutrons thermiques extérieur/flux neutrons thermiques intérieur $\geq 10^6$) sans absorber les neutrons rapides. On peut ainsi évaluer de façon précise la quantité de sodium 24 créé par la réaction (n, α) Plus cette quantité sera faible plus la sensibilité de détection du sodium 23 par la réaction (n, γ) sera grande. Nous n'avons pu obtenir les sensibilités et la précision nécessaires qu'en irradiant nos échantillons à la pile EL_3 et dans des positions où la proportion de neutrons rapides est très faible mais où l'intensité du flux de neutrons thermiques est assez élevée (3.10^{12} neutrons thermiques par centimètre carré par seconde).

Nous avons rassemblé dans le tableau quelques-uns de nos résultats d'analyse concernant le traitement sous vide de trois aluminiums d'origines très différentes. Nous avons montré dans une Note précédente ([3]) que l'aluminium obtenu par électrolyse en milieu organique ([4]) avait une composition en impuretés particulièrement favorable à une purification ultérieure par zone fondue. Il était primordial de définir les conditions

d'élimination de l'impureté principale de ce métal. Il nous a été possible d'abaisser la concentration en sodium de tous les aluminiums traités à des valeurs inférieures à 10^{-8}, ce qui est indispensable pour l'étude des propriétés chimiques des joints de grains et pour certaines mesures physiques. Par exemple, Nguyen Long Den (5) n'a pu mesurer la section efficace de formation du sodium 23 ($^{23}_{11}$Na stable) par la réaction nucléaire de spallation $^{27}_{13}$Al (p, $3p$, $2n$) $^{23}_{11}$Na produite par les protons de 155 MeV, qu'en utilisant des échantillons d'aluminium ainsi purifiés.

Nos dosages confirment les résultats obtenus par une autre méthode d'analyse associant la spectrométrie de masse et la radiochimie (6), mais qui exige une irradiation au synchrocyclotron et qui est d'une mise en œuvre plus délicate.

Élimination du sodium par fusion sous vide.

	Aluminium		
	de première électrolyse.	de double électrolyse.	d'électrolyse en milieu organique.
Teneur en sodium avant traitement (10^{-6})...	3,6	1,1	3,16
Teneur en sodium après traitement (10^{-6})...	$\leq$ 0,02	$\leq$ 0,01	$\leq$ 0,01

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815; Ph. Albert, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 827.

(2) W. Bock-Werthmann et W. Schulze, *Proceedings, Modern Trends in activation analysis*, décembre 1961; Collège Station, Texas, A. et M. College of Texas; College Station, Texas, U. S. A.

(3) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2650.

(4) A. Bohn, H. C. Ginsberg et W. Reuter, *Aluminium* (All.), mai 1961, p. 267.

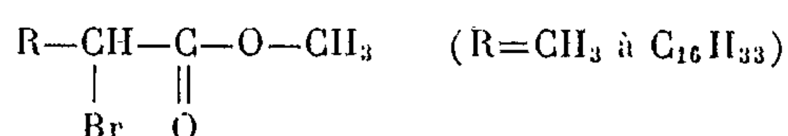
(5) Nguyen Long Den et M. Borot, *Phys. Lett.*, 5, n° 1, 1963, p. 92.

(6) Nguyen Long Den, M. Borot et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2067.

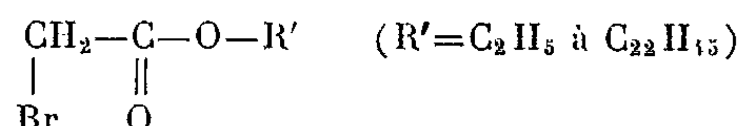
(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique d'esters α-bromés : séries homologues des esters méthyliques d'acides 2-bromo n-alcanoïques et des bromoacétates de n-alcanols primaires de C_2 à C_{22}.* Note (*) de MM. **Salomon Piekarski**, **Fathi Meziou** et **Paul Federlin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les mesures polarographiques comparatives effectuées sur les deux séries homologues d'esters α-bromés

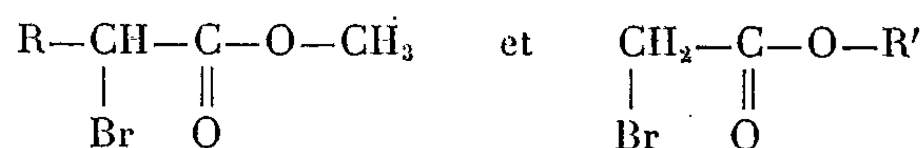

(R = CH_3 à $C_{16}H_{33}$)

et


(R' = C_2H_5 à $C_{22}H_{45}$)

montrent que le potentiel de demi-vague décroît lorsque la chaîne R ou R' s'allonge. Ce potentiel tend vers une valeur limite pour la première série; dans la série des bromoacétates la diminution de potentiel est atténuée et l'on n'observe pas de valeur limite. Les mesures d'intensité confirment la variation en $M^{-1/2}$ du courant de diffusion, la quantité $I_D c^{-1} M^{-1/2}$ restant constante à 3 % près dans chaque série homologue.

Nous avons étudié la réduction polarographique de deux séries homologues d'esters α-bromés :



en opérant dans des conditions identiques de façon à pouvoir directement comparer les résultats : à 25°C, dans un mélange à 75 % de dioxanne et 25 % d'eau, en présence de LiCl comme sel de fond.

Les résultats précédemment obtenus sur la première série [1] à 0°C sont confirmés : le potentiel de demi-vague décroît en fonction de l'allongement de la chaîne et atteint une valeur limite pour $R = n\text{-}C_{14}H_{29}$. Le courant de diffusion ramené à 1 mmole/l est proportionnel à $M^{-1/2}$ (M, masse moléculaire), la quantité $I_D c^{-1} M^{1/2}$ restant constante dans cette série homologue.

Dans la série des bromoacétates de *n*-alcanols primaires, la variation du potentiel de demi-vague en fonction du nombre d'atomes de carbone du radical R' montre que la réduction du brome est encore facilitée par l'allongement de chaîne, mais nous n'avons pas observé de valeur limite pour le potentiel entre $R' = C_2H_5$ et $C_{22}H_{45}$. La pente de la courbe $E_{1/2} = f(R')$ est plus faible que pour la série précédente.

Le mécanisme de réduction du brome proposé pour la première série [2] est applicable aux bromoacétates $BrCH_2—COOR'$. On peut justifier la diminution de pente de la courbe $E_{1/2} = f(R')$ en remarquant que

M calc.	R.	$R-CH(Br)-C(=O)-O-CH_3$ Pureté (% Br).	$E_{\frac{1}{2}}$ (Hg).	$\frac{I_D}{c}$.	$\frac{I_D M^{\frac{1}{2}}}{c}$.	α.	R'	$CH_2(Br)-C(=O)-O-R'$ Pureté (% Br).	$E_{\frac{1}{2}}$ (Hg).	$\frac{I_D}{c}$.	$\frac{I_D M^{\frac{1}{2}}}{c}$.	α.
167,03....	CH_3	91 dist.	1,065	9,47	122	0,24	C_2H_5	98	1,120	9,70	125,2	0,25
181,06....	C_2H_5	99 dist.	0,970	9,33	125,2	0,30	–	–	–	–	–	–
195,09....	–	–	–	–	–	–	C_4H_9	99	0,965	9,15	127,7	0,25
209,12....	C_4H_9	96,3	0,930	8,81	127	0,26	–	–	–	–	–	–
223,15....	–	–	–	–	–	–	C_6H_{13}	98,3	0,920	8,15	122	0,35
237,18....	C_6H_{13}	96,3	0,880	8,00	123,2	0,26	C_7H_{15}	96,5	0,920	8,13	125	0,26
251,21....	–	–	–	–	–	–	C_8H_{17}	96,5	0,890	7,67	121,5	0,26
265,24....	C_8H_{17}	84	0,820	7,47	121,7	0,25	–	–	–	–	–	–
279,27....	–	–	–	–	–	–	$C_{10}H_{21}$	99	0,840	7,03	117,5	0,34
293,30....	$C_{10}H_{21}$	91	0,745	7,07	121	0,33	$C_{11}H_{23}$	99,9	0,810	7,20	123,5	0,31
307,33....	–	–	–	–	–	–	$C_{12}H_{25}$	99,9	0,785	7,04	123	0,30
321,36....	$C_{12}H_{25}$	93,5	0,660	6,77	121,5	0,35	–	–	–	–	–	–
335,39....	–	–	–	–	–	–	$C_{14}H_{29}$	97,5	0,750	6,94	127	0,29
349,42....	$C_{14}H_{29}$	100 recr.	0,640	6,53	122	0,50	–	–	–	–	–	–
363,45....	–	–	–	–	–	–	$C_{16}H_{33}$	99,9	0,720	6,58	125,3	0,29
377,48....	$C_{16}H_{33}$	98,5 recr.	0,635	6,20	120,5	0,70	–	–	–	–	–	–
391,51....	–	–	–	–	–	–	$C_{18}H_{37}$	95,2	0,690	6,40	126,5	0,40
447,63....	–	–	–	–	–	–	$C_{22}H_{45}$	97,5	0,640	6,04	127	0,86
		Valeur moyenne : 122,4 ± 3,2 %						Valeur moyenne : 124,6 ± 2,5 %				

l'influence de la chaîne R' ne parvient au groupement $CH_2(Br)$— qu'à travers les liaisons de la fonction ester —C(=O)—O—R', alors que dans la première série le brome est directement lié à la chaîne de longueur variable. Comme dans la première série, nous observons avec l'allongement de R'

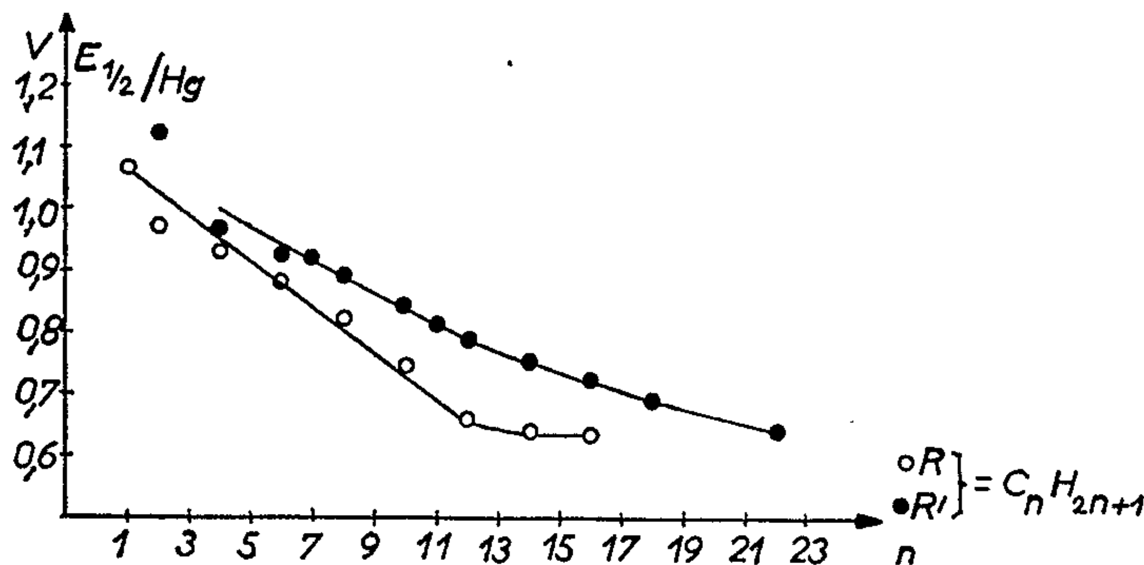


Fig. 1. — $E_{1/2} = f$(R ou R').

une augmentation du coefficient α caractérisant la pente de l'onde polarographique.

La vague de réduction du brome des bromoacétates est bien une vague de diffusion, son coefficient de température étant normal. Sa proportionnalité à la concentration a, d'autre part, été vérifiée dans chaque cas. Le courant de diffusion est encore proportionnel à $M^{-1/2}$ dans cette deuxième série homologue, comme le montre la constance de la quantité $I_D c^{-1} M^{1/2}$. La loi de Stokes-Einstein, applicable aux molécules sphériques et conduisant à $I_D c^{-1} M^{1/3} =$ Cte, est donc infirmée. Nous pensons que ceci est dû à la forme allongée des molécules qui diffusent.

Les valeurs rassemblées dans le tableau des résultats expérimentaux montrent que pour deux esters bromés, de même masse, mais isomères de compensation, le courant de diffusion I_D/c est du même ordre. On constate ainsi que leurs coefficients de diffusion ne diffèrent que de 5 % au maximum.

Les potentiels de demi-vague sont exprimés en volts par rapport à l'anode de mercure, dont le potentiel a été trouvé égal à —0,075 V/E. C. S.

Les esters R—CH(Br)—C(=O)—O—CH_3 ont été préparés par bromuration du chlorure d'acide R—CH_2—COCl suivie d'estérification par CH_3—OH, puis distillés.

Les bromoacétates ont été obtenus par action de Br—CH_2—COBr sur les alcools primaires normaux.

La pureté des esters a été déterminée par dosage de Br^- après minéralisation.

M. Ch. Paquot, nous a procuré certains des alcools utilisés.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) P. Federlin, F. Meziou et S. Piekarski, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1349.
(2) P. Federlin, F. Meziou et S. Piekarski, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1394.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Tunis.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les groupes d'espace des surstructures spinelles. Cas de l'ordre* 1 : 1 *en sites octaédriques.* Note (*) de M. **Yves Billiet**, Mme **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors d'une étude récente de l'orthotitanate de zinc, Zn_2TiO_4, spinelle du type 2-4 inverse, nous avons mis en évidence l'existence d'une transformation ordre-désordre et montré que Zn_2TiO_4 cubique à faces centrées subissait, en dessous de 500°C environ, une déformation quadratique [(1), (2), (3)]. Ce fait nous a conduit à envisager les possibilités d'ordre de rapport 1 : 1 en sites B.

A quelques exceptions près, tels que les indates et les manganites, les spinelles inverses désordonnés $Y[XY]O_4$, cristallisent généralement dans le système cubique à faces centrées de groupe d'espace $O_h^7 - Fd3m$. La maille unité conventionnelle qui comporte huit groupes XY_2O_4, $(X_8Y_{16}O_{32})$, est quadruple de la maille élémentaire rhomboédrique qui comporte deux groupes $XY_2O_4(X_2Y_4O_8)$.

Ces spinelles inverses peuvent présenter des phénomènes d'ordre-désordre à longue distance, affectant les sites octaédriques où les concentrations des « cations » X et Y sont dans le rapport 1 : 1. Cet ordre peut faire intervenir une ou plusieurs mailles élémentaires $(X_2Y_4O_8)$. Nous avons limité notre étude aux cas où la maille ordonnée pseudo-cubique $(X_8Y_{16}O_{32})$ reste à faces centrées ou garde une base centrée, en excluant de l'étude de la symétrie tout autre déformation due par exemple à l'importance du rayon ou à la polarisabilité des « ions ».

1° *Ordre en maille* $(X_8Y_{16}O_{32})$ *à faces centrées.* — La maille élémentaire ne contient que deux groupes XY_2O_4 et quatre sites B occupés moitié par X, moitié par Y. Le nombre de cas possibles est $C_4^2 = 6$. Ces six cas sont caractérisés par le même groupe d'espace $D_{2h}^{28} - V_h^{28} - Imma$ dont la maille conventionnelle, double, orthorhombique, répond à la formule $(X_4Y_8O_{16})$; l'ordre se traduit à l'échelle de la maille pseudo-cubique $(X_8Y_{16}O_{32})$, par une déformation monoclinique (tableau I).

TABLEAU I.

Groupe d'espace.	Nombre de cas.	Système cristallin.	Déformation de la maille pseudo-cubique.
$D_{2h}^{28} - V_{2h}^{28} - Imma$	6	Orthorhombique	Monoclinique

2° *Ordre en maille* $(X_8Y_{16}O_{32})$ *à base centrée.* — La maille élémentaire contient quatre groupes XY_2O_4 et huit sites B répartis également entre X et Y. La maille $(X_8Y_{16}O_{32})$ peut être centrée selon les bases A, B ou C. Pour chacune de ces possibilités, le nombre de combinaisons est $C_8^4 = 70$

duquel il convient de retirer les six cas envisagés précédemment où la maille est à faces centrées. Le nombre de surstructures possibles est donc : $3.(C_8^4 - C_4^2) = 3.64 = 192$.

Ils se répartissent en six types caractérisés par leur groupe d'espace (tableau II). Pour chacun de ces groupes spatiaux, la maille unité conventionnelle se confond avec la maille élémentaire et répond à la formule $(X_4Y_8O_{16})$. La déformation à l'échelle de la maille pseudo-cubique $(X_8Y_{16}O_{32})$ est caractéristique du type de surstructure.

TABLEAU II.

Groupe d'espace.	Nombre de cas.	Système cristallin.	Déformation de la maille pseudo-cubique.
$D_4^3 - P\,4_1 22$ et $D_4^7 - P\,4_3 22$	12	Quadratique	Quadratique
$D_{2d}^5 - V_d^5 - P\,\bar{4}\,m\,2$	12	»	»
$C_{2v}^4 - P\,ma\,2$	24	Orthorhombique	Monoclinique
$C_{2h}^4 - P\,2/b$	24	Monoclinique	Triclinique
$C_{2h}^2 - P\,2_1/m$	24	»	»
$C_1^1 - P\,1$	96	Triclinique	»

Il convient de remarquer :

a. que les groupes d'espace proposés expriment la symétrie due à l'établissement d'un ordre 1 : 1 en sites B dans un spinelle désordonné cubique à faces centrées et ne tiennent pas compte d'autres phénomènes qui peuvent perturber cette symétrie;

b. que les groupes d'espace qui reflètent le mieux les lois des transformations ordre-désordre sont $D_{2h}^{28} - V_h^{28} - I\,mma$; $D_4^3 - P\,4_1 22$; $D_4^7 - P\,4_3 22$.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Y. Billiet et P. Poix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 477.

(2) Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4217.

(3) Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2196.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Isotherme de* 20° *du système quaternaire* NaOH-NaCN-Na_2CO_3-H_2O. Note (*) de MM. **Gérard Tinelli** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isotherme de 20° ne met en évidence comme phases solides que les sels de départ plus ou moins hydratés mais aucun sel double. Quelques extrapolations sont nécessaires à cause de la polymérisation du cyanure en l'absence de soude et de la précipitation du carbonate en présence de soude concentrée et de traces de CO_2.

L'étude du système quaternaire présente à côté de l'intérêt théorique un intérêt industriel certain car dans la fabrication des cyanures alcalins et dans leur traitement on rencontre fréquemment des mélanges aqueux complexes renfermant ces trois composants.

On connaît l'isotherme de 20° du système ternaire Na_2CO_3-NaOH-H_2O [1] et celle de 25° du système NaCN-NaOH-H_2O [2], par contre le système ternaire NaCN-Na_2CO_3-H_2O n'a pas été étudié à notre connaissance. Cette étude s'est avérée impossible à cause de la polymérisation du cyanure en l'absence de soude. Pour cette raison, le diagramme ternaire est remplacé par l'isotherme correspondant à une teneur pondérale en soude de 1 %.

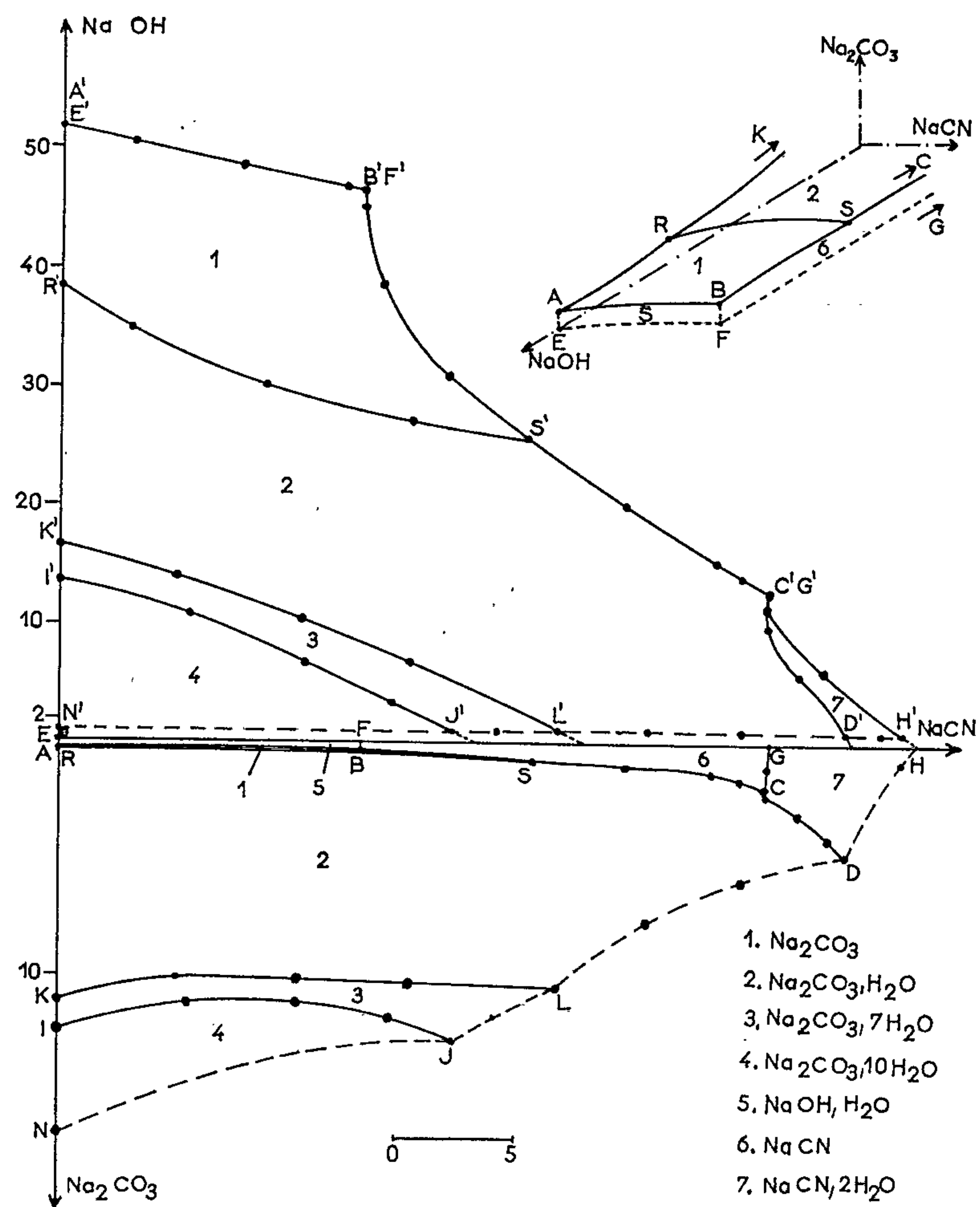
Nous représentons le diagramme qui résume les résultats de notre étude non pas dans l'espace — sauf pour les faibles teneurs en carbonate (voir *fig.*) — mais par une projection sur deux plans définis par les trois axes de coordonnées donnant les pourcentages pondéraux de NaOH, de NaCN et de Na_2CO_3. Cette représentation a l'avantage de déterminer les coordonnées des points intéressants par lecture directe.

On rencontre sept phases indiquées sur le diagramme.

RS et R'S'	séparent les domaines de	Na_2CO_3		et de	Na_2CO_3, H_2O;
KL et K'L'	»	»	Na_2CO_3, H_2O	et de	Na_2CO_3, $7H_2O$;
IJ et I'J'	»	»	Na_2CO_3, $7H_2O$	»	Na_2CO_3, $10H_2O$;
AB et A'B'	»	»	Na_2CO_3	»	NaOH, H_2O;
BF et B'F'	»	»	Na_2CO_3	»	NaCN;
SC et S'C'	»	»	Na_2CO_3, H_2O	»	NaCN;
CG et C'G'	»	»	NaCN	»	Na CN, $2H_2O$;
CD et C'D'	»	»	NaCN, 2 H_2O	»	Na_2CO_3, H_2O.

La remarque que nous avons faite sur l'impossibilité d'opérer en l'absence de soude nous oblige à préciser que les courbes NJLDH et N'J'D'H' — en traits interrompus — se rapportent à la présence de 1 % de soude en poids. D'autre part, il est pratiquement impossible de déterminer le ternaire NaOH-NaCN-H_2O pour une teneur en soude supérieure à 20 % en poids, et de tracer EF, BF et FG car la carbonatation inévitable de la soude concentrée entraîne la précipitation de carbonate en même temps que celle de NaOH, H_2O et de NaCN. On observe donc ABS beaucoup plus facilement que EF et FG, même en opérant à l'abri de l'air.

Les solides furent identifiés par des clichés de diffraction des rayons X sur des poudres. La préparation des poudres exige dans les domaines riches en NaOH d'opérer sous azote. Ceci en particulier pour NaOH, H_2O qui a été identifié en comparant les raies de diffraction obtenues avec celles calculées à partir de la structure connue de ce composé.



Nous donnons, ci-dessous les coordonnées des solutions invariantes en équilibre avec trois phases solides.

Points.	% NaOH.	% NaCN.	% Na_2CO_3	Phases solides.
C, C'..............	12,95	30,15	1,72	NaCN, $2H_2O$ Na_2CO_3, H_2O NaCN
S, S'................	25,80	19,62	0,65	$Na_2CO_3H_2O$ Na_2CO_3 NaCN
B, B'	46,42	13,18	0,47	Na_2CO_3 NaCN NaOH, H_2O

L'analyse des solutions s'avère délicate par suite de la présence du cyanure de sodium. Le dosage de l'hydroxyde de sodium a été effectué par neutralisation au moyen de l'acide acétique et enregistrement de la courbe de pH correspondante, celui du cyanure par argentométrie. Après destruction du cyanure alcalin par un excès d'aldéhyde formique qui le transforme en hexaméthylène tétramine et acide glycolique, le carbonate est détruit par l'acide sulfurique, CO_2 est entraîné par un courant d'azote et recueilli dans la pyridine anhydre où il est dosé en continu par une solution titrée de méthylate de sodium. Cette méthode donne des résultats reproductibles et s'applique aussi à de faibles quantités de carbonate.

Notons que les solutions pauvres en soude ont tendance à donner des ions formiates. Aussi est-il nécessaire d'éviter de chauffer les ensembles correspondants. Les équilibres s'établissent rapidement, nous avons agité pendant 48 h en moyenne.

En résumé, le tracé de l'isotherme quaternaire présente des difficultés et nécessite quelques extrapolations à cause de la polymérisation du cyanure en l'absence de soude et de la précipitation du carbonate de sodium en présence de soude concentrée et de traces de CO_2.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) ZDENĚK HOŠŤALEK, *Chem. Listy*, 50, 1956, p. 716-720.
(2) GEO D. OLIVER et S. E. J. JOHNSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4721-4724.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure pseudohexagonale du carbure de manganèse* Mn_7C_3. Note (*) de M. **Jean-Pierre Bouchaud** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure et la composition de toutes les phases du binaire Mn-C ne sont pas encore parfaitement connues. Récemment, nous avons établi qu'un carbure considéré jusqu'ici comme Mn_7C_2 [1] était, en réalité, le carbure $Mn_{15}C_4$ de structure hexagonale [2]. Mais il est possible de relever dans la bibliographie plusieurs contradictions lorsqu'on considère les phases riches en carbone [[3] à [11]].

Le carbure Mn_7C_3 a été identifié pour la première fois par Westgren et Phragmen [5] qui ont considéré que cette phase était isomorphe du carbure de chrome Cr_7C_3, hexagonal : par la suite, ces mêmes auteurs ont établi que la structure était de symétrie trigonale et que le motif cristallin relève du groupe d'espace P 31 c [[3], [4]]. Kuo et Persson [8] retrouvent le carbure Mn_7C_3 et adoptent les conclusions de Westgren et ses collaborateurs.

Plus récemment Picon et Flahaut [11], signalent dans cette partie du diagramme Mn-C l'existence de trois carbures : l'un identique au carbure de Westgren, et deux autres l'un cubique, l'autre probablement triclinique : ils attribuent à ces trois composés une même formule Mn_8C_3.

Un nouvel examen de cette partie du diagramme Mn-C nous oblige à présenter une autre interprétation. Aux températures moyennes (850°C), le manganèse en présence de la quantité de carbone supérieure ou égale à la concentration du carbure Mn_7C_3, donne une phase qui correspond très sensiblement à la description de Westgren. Toutefois le cliché de poudre de ce composé possède une raie non indexable et présente un élargissement de certaines raies. Le même mélange Mn-C porté à plus haute température (> 900°C), puis refroidi lentement, montre un cliché de rayons X nettement plus complexe. Il s'agit non pas d'un mélange de trois phases, mais d'une phase unique : en effet, d'une part dans le diagramme, les intensités ne se modifient pas si le rapport Mn/C varie; d'autre part, l'examen des clichés des phases préparées à haute et basse températures montre une grande analogie structurale; en effet, aux raies larges du produit préparé à basse température correspondent des triplets, des quadruplets sur le cliché du produit obtenu à haute température, ce qui correspond à un abaissement de symétrie structurale.

L'indexation du cliché de Seeman-Bohlin du produit préparé à haute température a été faite sur la base d'une symétrie orthorhombique pseudohexagonale et conduit aux paramètres suivants :

$$a = 6,959\,\text{Å}, \qquad b = 11,976\,\text{Å}, \qquad c = 4,546\,\text{Å}.$$

Deux types de composés de formule Mn_7X_3 sont actuellement connus : des borures tels que Ru_7B_3 (symétrie hexagonale : $a = 7{,}467$ Å, $c = 4{,}713$ Å : groupe d'espace $P6_3mc$) (²) et le carbure Cr_7C_3 (symétrie trigonale : $a = 13{,}98$ Å, $c = 4{,}523$ Å : groupe d'espace $P31c$) (⁴).

La comparaison des volumes des mailles des composés Ru_7B_3, Mn_7C_3 et Cr_7C_3, montre qu'ils sont dans les rapports 1-2-4. Des considérations géométriques qui s'appuient sur l'analogie structurale de ces différentes phases et les règles d'extinction systématique nous permettent de considérer que la structure cristalline de Mn_7C_3 appartient au groupe d'espace D_{2h}^{16} $Pnma$:

$$a = 4{,}546 \text{ Å}, \quad b = 6{,}959 \text{ Å}, \quad c = 11{,}979 \text{ Å}.$$

Une détermination précise de cette structure sera donnée prochainement ainsi que sa relation avec celle des composés à structure voisine : Fe_3C, Fe_5C_2, Ru_7B_3, Cr_7C_3.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 109.
(2) J. P. Bouchaud et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3495.
(3) A. Westgren, G. Phragmen et T. Negresco, *J. Iron Steel Inst.*, 117, 1928, p. 386.
(4) A. Westgren, *Jernkon Ann.*, 6, 1935, p. 231.
(5) A. Westgren et G. Phragmen, *Kungl. Sw. Vet. Handlingar*, 2, n° 5, 1926, p. 1.
(6) E. Öhman, *Jernkont. Ann.*, 128, 1944, p. 13.
(7) M. Isobe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 210, 1951, p. 469.
(8) K. Kuo et L. E. Persson, *J. Iron Steel Inst.*, 178, 1954, p. 39.
(9) W. Effrecht, *Chimia S.*, 1951, p. 49.
(10) Goldschmidt, *J. Iron and Steel Inst.*, 160, 1948, p. 345.
(11) Picon et Flahaut, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 62 et 534.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.*, *15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la sulfuration du nickel entre 400 et 650°C.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Crousier** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La sulfuration du nickel par des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré est étudiée entre 400 et 650°C. Dans le domaine d'existence du sulfure $Ni_{1-x}S_2$, l'allure des courbes thermogravimétriques conduit à admettre que la vitesse de corrosion est contrôlée par un phénomène de diffusion dans la phase lacunaire $Ni_{1-x}\square_x S_2$.

On sait depuis longtemps que le nickel résiste très mal à la sulfuration et l'on attribue ce comportement à l'existence dans le diagramme nickel-soufre d'un eutectique à 645°C. Mais, en fait, les travaux effectués sur la sulfuration du nickel, en phase solide, sont peu nombreux : Hauffe (1), Werber (2) et Mrowec (3) ont utilisé la vapeur de soufre comme agent sulfurant; Terem (4) et Hancock (5) l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus avec la vapeur de soufre sont peu cohérents et mériteraient d'être repris : pour les uns (1) la sulfuration suit une loi linéaire; pour les autres [(2), (3)] on aurait affaire à une loi parabolique. Il est d'ailleurs possible que ces résultats soient moins contradictoires qu'il ne paraît à première vue et que la loi linéaire ait été observée par Hauffe à cause du décollement de films superficiels de sulfures, alors que le second groupe d'auteurs aurait réussi à obtenir des sulfures compacts à la surface du nickel.

Seuls, à notre connaissance, Terem (4) et Hancock (5) ont attaqué du nickel par l'hydrogène sulfuré : Hancock l'a fait d'une manière épisodique, à la seule température de 900°; Terem a réalisé une étude beaucoup plus complète. Mais ces deux auteurs ne pouvaient déterminer l'augmentation du poids des échantillons qu'à la fin des essais, n'obtenant ainsi qu'une seule indication par essai.

Il nous a semblé intéressant de pouvoir utiliser une méthode qui, permettant de suivre de façon continue l'avancement de la réaction, conduirait à une meilleure connaissance de la loi à laquelle obéit cette corrosion. Nous avons utilisé pour cela la thermobalance à enregistrement électronique Ugine-Eyraud, modèle B 60, qui donne directement un enregistrement continu de l'augmentation de poids de l'échantillon sulfuré.

Le nickel utilisé, obtenu par fusion sous vide, a été fourni par le Comptoir Lyon-Alemand, qui indique les teneurs suivantes en impuretés : fer, 0,01 %; magnésium, 0,02 %; soufre, 0,0009 %; carbone et silicium indécelables. Il ne contient ni cobalt, ni cuivre, ni manganèse.

Nos essais ont été réalisés sur des plaquettes dont les dimensions approximatives étaient 10 × 10 × 2 mm. Ces plaques étaient polies successivement sur papiers abrasifs 220, 320, 400 et 600, puis à la pâte diamantée 7 μ et B (selon le code des Établissements Struers). Après un nettoyage à

l'alcool, puis à l'éther, elles étaient recuites dans un courant d'hydrogène sec, à 800°C pendant 2 h.

La sulfuration était réalisée par un courant gazeux à débit constant, à l'intérieur du tube laboratoire de la thermobalance, où la température était repérée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié à 10 % dont la soudure était placée aussi près que possible de l'échantillon. Nous avons opéré sous une pression totale de 1 atm avec un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène afin de pouvoir faire varier la pression d'hydrogène sulfuré dans l'enceinte réactionnelle. Les deux gaz étaient desséchés avant d'être introduits à la base de la thermobalance, dans un mélangeur à palettes rotatives en pyrex.

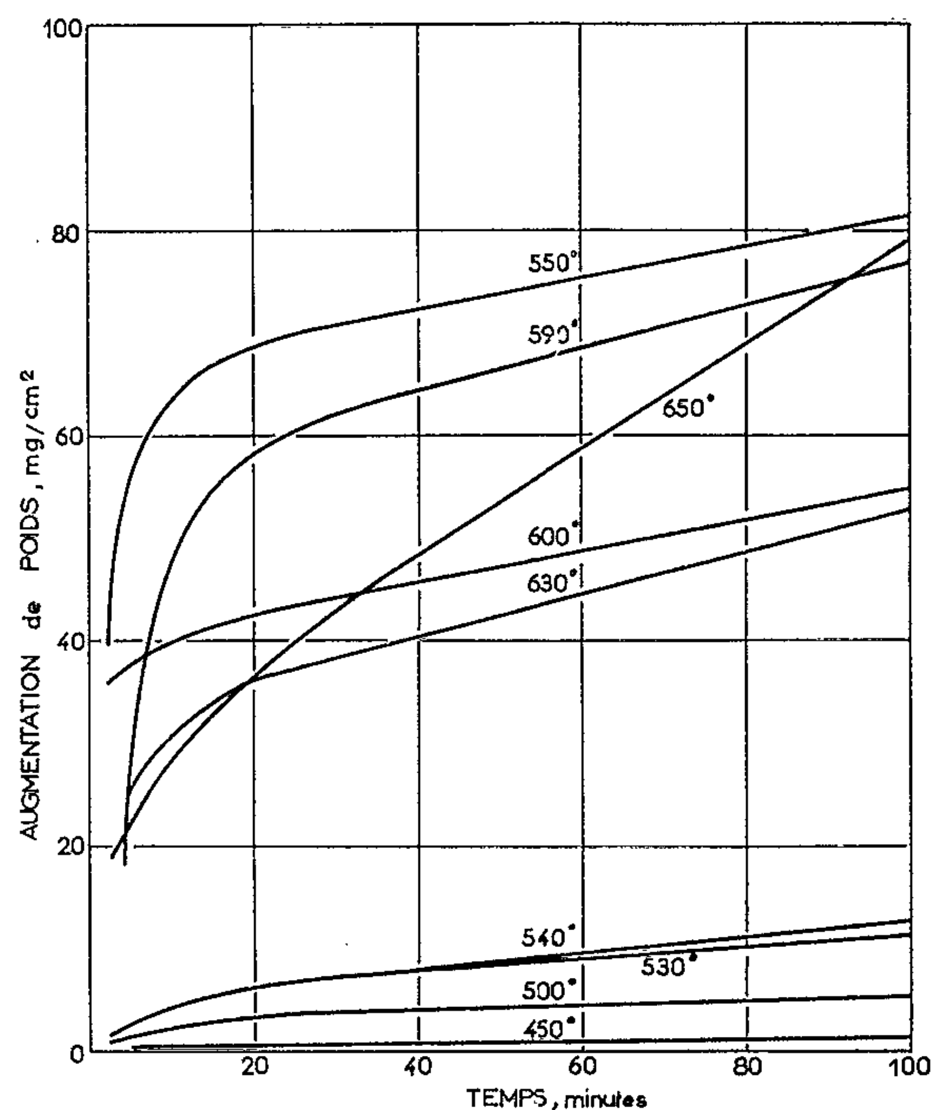


Fig. 1. — Courbes thermogravimétriques pour $p(H_2S)/p(H_2) = 3{,}7$.

L'ensemble de l'appareillage était dégazé avant d'établir une circulation d'hydrogène. L'échantillon était recuit, puis ramené à la température de l'essai. A ce moment l'hydrogène sulfuré était introduit et les débits gazeux réglés. Lorsque l'essai était terminé, l'hydrogène sulfuré était arrêté et l'échantillon rapidement refroidi dans un courant d'hydrogène jusqu'à la température ordinaire.

Nous avons d'abord fait un essai à température croissante pour situer la température à partir de laquelle nous pouvions apprécier une augmentation de masse. Puis nous avons effectué deux séries d'essais; dans la première série, à température fixée, nous avons fait varier, d'un essai à l'autre, la valeur du rapport des débits des deux gaz, hydrogène sulfuré

et hydrogène. A la suite de cette série, nous avons fixé le rapport $p\,(H_2S)/p\,(H_2)$ à 3,7 et nous avons fait une deuxième série à différentes températures entre 400 et 650°C.

Au-dessous de 400°, l'attaque était trop lente — eu égard à la sensibilité de la balance — pour interpréter dans un sens quelconque l'allure des courbes obtenues. Au-dessus de 650°, nos échantillons fondaient presque instantanément.

On constate, sur la figure 1, un changement très net de l'allure des courbes au voisinage de 540°. Jusqu'à cette température l'augmentation de poids est lente. Au-dessus de 540°, cette augmentation devient très

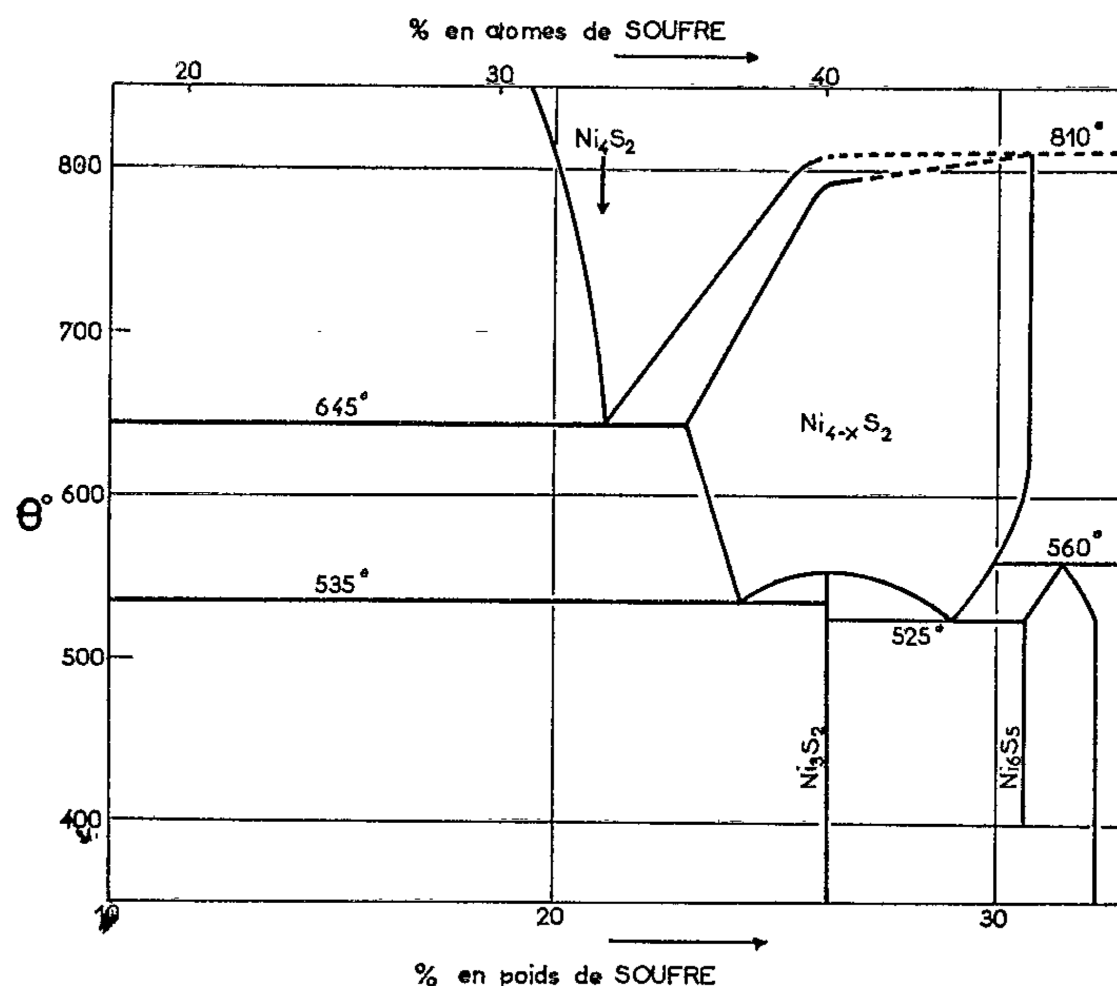


Fig. 2. — Diagramme de phases du système Ni-S (partiel).

rapide et très importante au début de la réaction. A 550° par exemple, le gain de poids après 5 mn de sulfuration représente 70 % du gain obtenu en 100 mn. Il n'y a aucun doute que cette différence provienne de l'existence au-dessus de 540° d'une phase non stœchiométrique de formule générale $Ni_{4-x}\square_x S_2$, dont Liné et Huber [6] ont suggéré d'interpréter les écarts de composition par l'existence de lacunes de nickel en plus ou moins grand nombre. La grande quantité de lacunes pour le composé en équilibre avec le nickel, à toute température (le composé théorique non lacunaire Ni_4S_2 n'existe pas), est en accord avec une grande vitesse de corrosion. Au-dessous de 540° au contraire, le sulfure Ni_3S_2 en équilibre avec le métal ne présente pas cette grande quantité de défauts [8] : l'attaque est beaucoup moins rapide.

Au-dessus de la température de fusion (645°) de l'eutectique Ni-$Ni_{4-x}S_2$, nos essais ont été limités par une vitesse de réaction extrêmement grande

entraînant presque instantanément la fusion de l'échantillon, qui ne restait plus suspendu au fléau de la balance. Seuls des résultats à 650° ont pu être obtenus et une courbe est reproduite sur la figure 1. Là encore, on obtient une allure différente de celles que nous avons observées aux autres températures, en accord avec le fait que les phases en présence ne sont pas identiques.

Entre 540 et 645°C on constate que les courbes augmentation de poids-temps se situent régulièrement les unes au-dessous des autres au fur et à mesure que la température croît. Autrement dit, dans ce domaine de température, la sulfuration est d'autant moins violente que la température est plus élevée. Ceci n'a rien de surprenant à condition d'admettre que c'est la présence de la phase non stœchiométrique $Ni_{4-x}\square_x S_2$ qui impose la vitesse de la réaction globale de sulfuration. A une température θ supérieure à une température θ' ($540° < \theta' < \theta < 645°$), le sulfure non stœchiométrique $Ni_{4-\varepsilon}\square_\varepsilon S_2$ en équilibre avec le nickel présente moins de lacunes que le sulfure $Ni_{4-\varepsilon'}\square_{\varepsilon'} S_2$ en équilibre avec le nickel à la température θ', d'après la structure de cette phase ([6]) et ses limites ([7]). Cette diminution du nombre de lacunes dans le sulfure intermédiaire avec l'augmentation de la température peut donc entraîner une diminution de la vitesse de diffusion dans ce sulfure. En admettant un processus de corrosion par diffusion dans la phase $Ni_{4-x}S_2$, on comprend ainsi que l'attaque soit d'autant moins violente que la température est plus élevée dans ce domaine.

(*) Séance du 29 juin 1964.

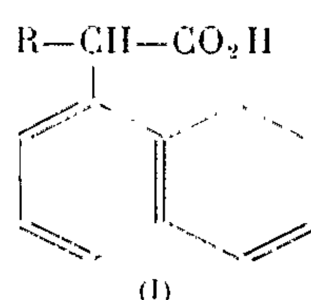
(1) K. Hauffe et A. Rahmel, *Z. physik. Chem.*, 199, 1952, p. 152.
(2) A. Brukmann, S. Mrowec et T. Werber, *Fiz. Metall. Metalloved*, 11, n° 5, 1961, p. 704.
(3) L. Czerski, S. Mrowec et T. Werber, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 275.
(4) H. N. Terem, *Rev. Fac. Sciences Univ. Istanbul*, série C, 20, 1955, p. 236.
(5) P. Hancock, dans *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, Londres, 1961, p. 290.
(6) G. Liné et M. Huber, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3118.
(7) G. Liné et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3306; G. Liné, *Thèse docteur-ingénieur*, Paris, 1964.
(8) M. A. Peacock, *Univ. of Toronto Studies*; Geol. Ser., 51, 1947, p. 59.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C. II,*
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e.)

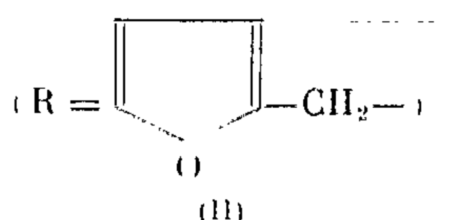
CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides aromatiques substitués.*
Note (*) de M. **Étienne Szarvasi** ([1]), présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse des acides naphtaléniques, déjà étudiés, est étendue à d'autres substances appartenant à cette même famille.

Précédemment ([2]), nous avons décrit la préparation et les propriétés biologiques de certains acides, qu'on peut également considérer comme acides α-(naphtyl-1) acétiques substitués (I).



Le chef de file de la série est l'acide α-(naphtyl-1) furylpropionique (II).



Au cours du présent travail, nous avons isolé d'abord l'antipode (—) du produit ci-dessus (II), puis avons fait varier la nature du substituant dans la molécule de l'acide naphtylacétique. Les différents acides obtenus sont résumés dans le tableau I.

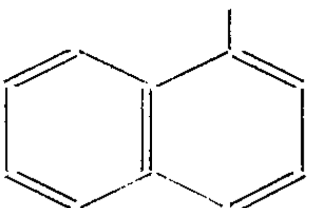
Ces produits sont préparés par saponification, au sein de la potasse benzylique, des nitriles correspondants.

Les acides aminés sont isolés sous forme de sel de potassium, purifiés et analysés ainsi. Dans le cas des acides 4 et 5, la forme acide libre est obtenue, après traitement du sel de potassium brut avec de l'acide acétique en milieu méthanolique.

Sauf indication contraire, les points de fusion sont déterminés au microscope à platine chauffante.

TABLEAU I.

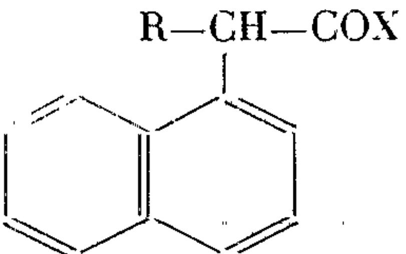
R—CH—COX



N°	R.	X.	Rdt (%).	Constantes.	Analyses.
1.....	S —CH$_2$—	—OH	83	F 97-99° (acétate d'éthyle)	Pour $C_{17}H_{14}O_2S$: Calc. : I. A. 198 ; C 72,33 % ; H 4,99 % ; S 11,36 % Tr. : 206 72,34 5,08 10,67
		—ONa	-	F 228-230°	-
2.....	O —CH$_2$—	—OH	66,5	F 111-112° (acétate d'éthyle) É$_{1-1,5}$ 214-216°	Pour $C_{18}H_{20}O_3$: Calc. : I. A. 195 ; C 76,03 % ; H 7,09 % Tr. : 201 75,94 6,74
		—ONa hygroscopique	-	-	-
3.....	(—) O —CH$_2$—	—OH	86,5	F 57-59° $[\alpha]_D^{22}$ —150 ± 2° (alcool)	Pour $C_{17}H_{14}O_3$: Calc. : I. A. 210 ; C 76,70 % ; H 5,30 % Tr. : 212 75,84 5,20
4.....	N —CH$_2$—	—OH	90 à partir du sel de potassium	F 177-178° (tube) [décomp.] (méthanol)	Pour $C_{18}H_{15}NO_2$: Calc. % : C 77,95 ; H 5,45 ; N 5,05 Tr. % : 77,51 5,55 5,02
		—OK	76 à partir du nitrile	F 317° (tube) [décomp.]	-
5.....	N —CH$_2$—	—OH	96,4 à partir du sel de potassium	F 192,5-193°,5 (tube) (méthanol)	Pour $C_{18}H_{15}NO_2$: Calc. % : C 77,95 ; H 5,45 ; N 5,05 Tr. % : 78,06 5,32 5,06
		—OK	83,5 à partir du nitrile	F 222-224° (tube) (alcool)	-

TABLEAU I (*suite*).

R—CH—COX



N°	R.	X.	Rdt (%).	Constantes.	Analyses.
6.....	CH_2— (N)	—OK	89 à partir du nitrile	F 211-212°,5 (tube) (alcool-éther)	Pour $C_{18}H_{14}NO_2K$: Calc. % : C 68,57; H 4,47; N 4,44 / Tr. % : 68,20 4,72 4,49
7.....	$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_9$—	—OH	81	$É_1$ 225° n_D^{22} 1,554	Pour $C_{20}H_{30}O_2$: Calc. : I. A. 160; C 81,64%; H 8,97% / Tr. : 165 81,74 8,98
		—OK	–	F 162-164° (tube) (acétate d'éthyle)	–
8.....	N—$(CH_2)_2$—	—OK, 1/2 H_2O	73,5	F 223-225° (tube) hygroscopique (acétate d'éthyle-éther)	Pour $C_{18}H_{21}NO_{2,5}K$: Calc. % : C 65,43; H 6,40; N 4,24 / Tr. % : 65,66 6,50 4,05
9.....	N—$(CH_2)_2$—	—OK	74,5	F 228-230° (tube) (alcool-éther)	Pour $C_{19}H_{22}NO_2K$: Calc. % : N 4,17 / Tr. % : 4,18

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) Avec la collaboration de Claude Letourneur.

(2) E. SZARVASI et L. NEUVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1343.

(*Laboratoire Lipha, 115, Av. Lacassagne, Lyon, 3e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et utilisation de nouveaux dérivés halogéno-vinyliques en série dihydronaphtalénique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guetté** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la préparation du bromo-2 dihydro-3.4 méthoxy-6 naphtalène et du méthyl-1 bromo-2 dihydro-3.4 méthoxy-6 naphtalène à partir des dialines correspondantes. Dans le tétrahydrofuranne, ces dérivés bromés vinyliques fournissent, avec d'excellents rendements, des organomagnésiens très réactifs qui peuvent être transformés en acides, en aldéhydes et en composés susceptibles d'être des intermédiaires dans la synthèse des stéroïdes.

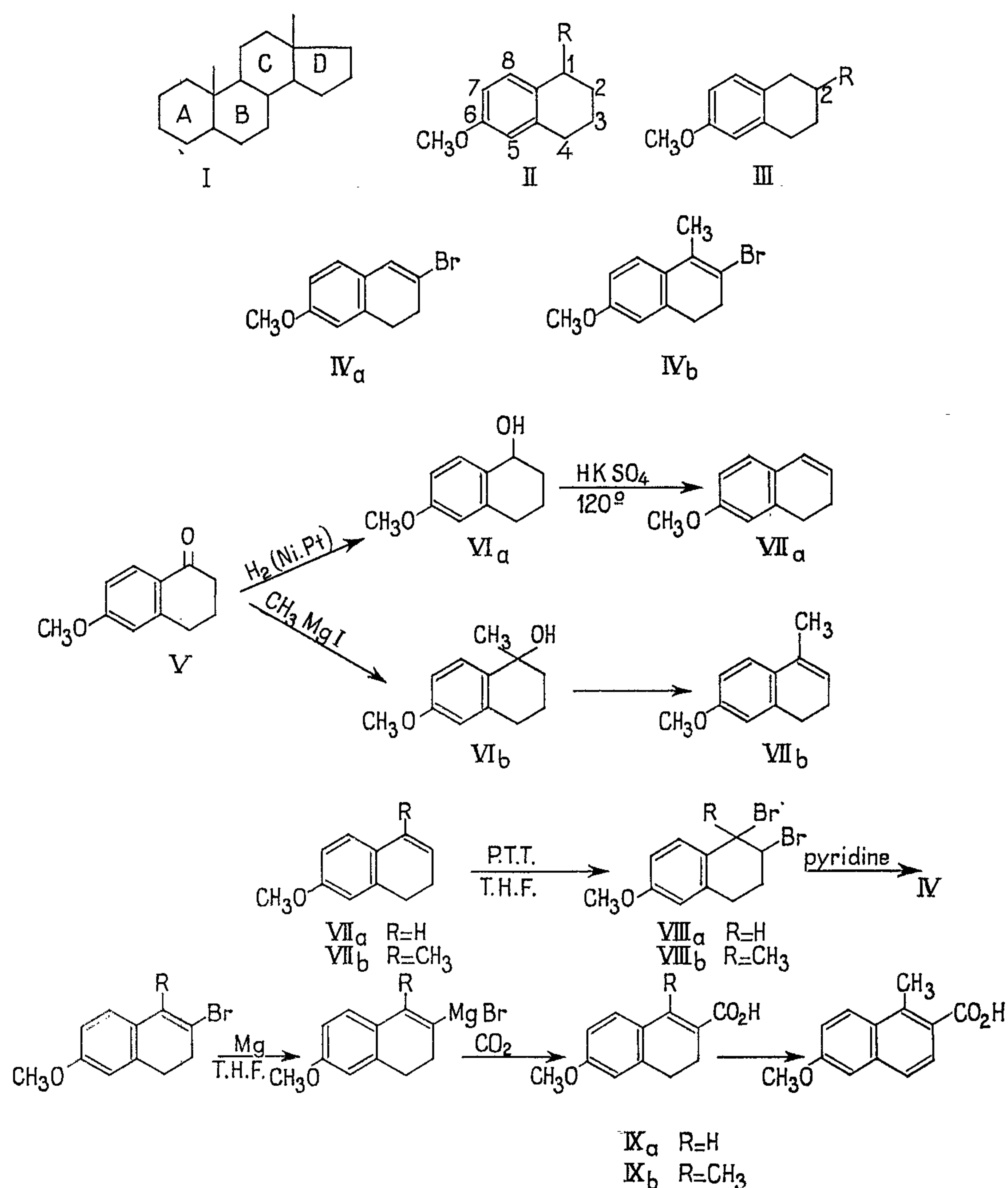
Parmi les différentes méthodes d'édification du squelette stéroïde (I), un grand nombre ont pour point de départ, certains dérivés naphtaléniques possédant un groupement méthoxy en position 6 et une substitution supplémentaire en position 1 (II). Mais il est également possible de concevoir des synthèses à partir de composés du type III possédant une substitution en 2 en plus du méthoxy en 6 [(1), (2), (3)] : Nous décrivons ici la préparation du bromo-2 dihydro-3.4 méthoxy-6 naphtalène (IV*a*), et du méthyl-1 bromo-2 dihydro-3.4 méthoxy-6 naphtalène (IV*b*). Dans le tétrahydrofuranne (THF), ces composés sont susceptibles de conduire, avec d'excellents rendements, à des organomagnésiens vinyliques très réactifs. Le premier composé peut être considéré comme la base d'une synthèse où le squelette naphtalénique constituerait, soit les noyaux A et B, soit les noyaux B et C du stéroïde final.

La synthèse du dérivé bromé (IV *a*) a été réalisée à partir du méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène (VII *a*). Cette dialine, préparée par Woodward (4), puis par Johnson (5), à partir de la méthoxy-2 tétraline peut être également obtenue par déshydratation sur bisulfate de potassium du méthoxy-6 tétralol-1 (VI *a*). Ce dernier résulte de l'hydrogénation catalytique sur nickel platiné (6) de la méthoxy-6 tétralone-1 (V). Dans ces conditions, l'hydrogénation est quantitative et l'on ne rencontre plus les difficultés signalées (4).

La liaison éthylénique du méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène est bromée sélectivement dans le THF par le perbromure de triméthyl-phényl-ammonium (PTT) (7). Dans ces conditions, il n'y a pas de substitution dans le noyau aromatique en ortho du groupement méthoxy. Le brome lui-même, employé en quantité limitée, conduit avec de moins bons rendements il est vrai, à ce même dérivé dibromé (VIII *a*). Ce produit est particulièrement instable et il se résinifie spontanément dès la température ordinaire en perdant de l'acide bromhydrique. Il doit être conservé en solution dans le THF et sa débromhydratation douce est réalisée par la pyridine. On parvient ainsi au dérivé monobromé (IV *a*) avec un

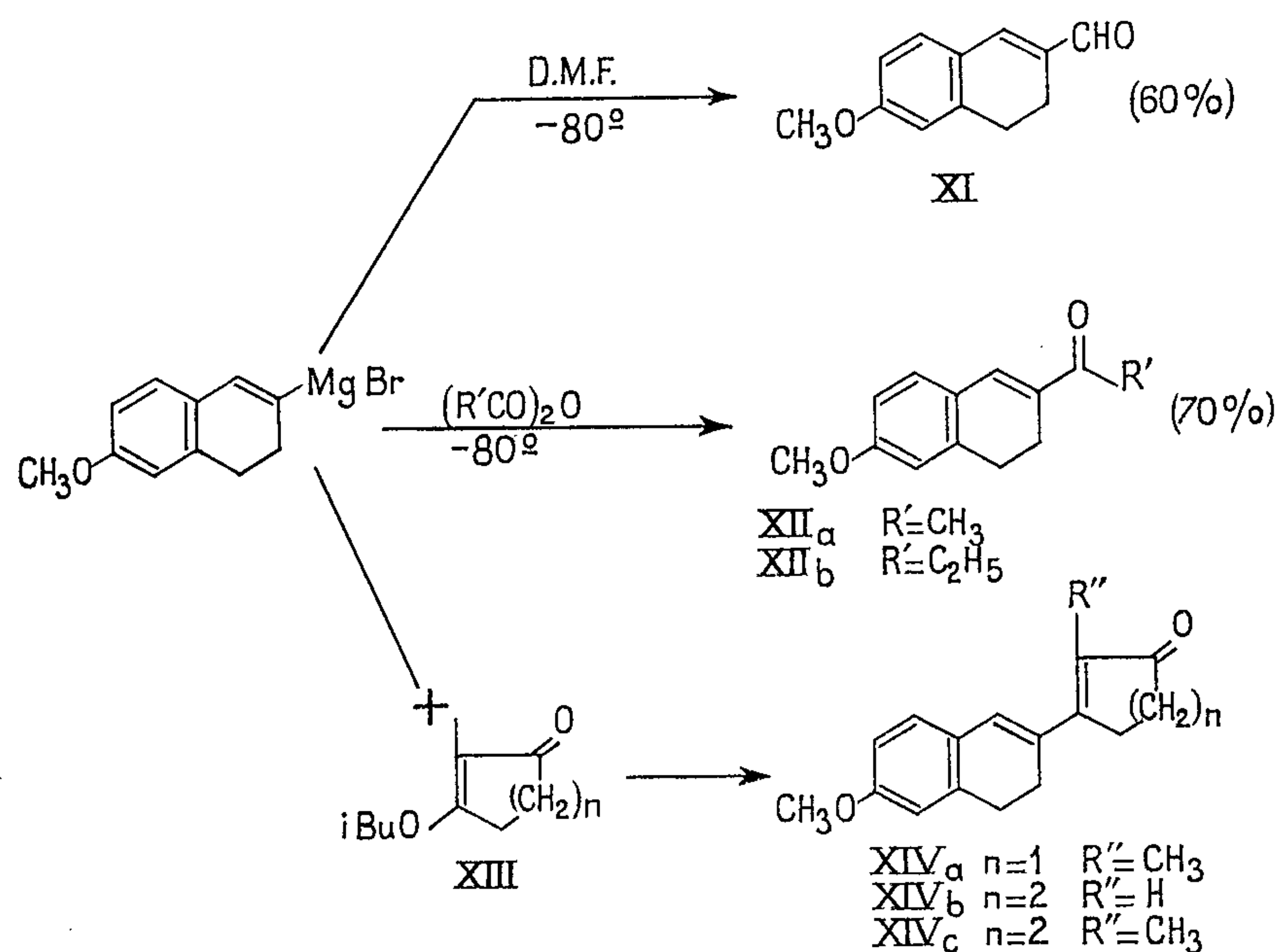
rendement de 55 à 60 % à partir de la méthoxy-6 tétralone-1. Ce dérivé est cristallisé (F 38°), mais il est assez peu stable et il doit être conservé dans l'obscurité à — 30°.

D'une manière strictement analogue, nous avons obtenu le dérivé bromé (IV *b*) comportant un groupement méthyle supplémentaire en



position 1. La synthèse de ce nouveau composé a été réalisée à partir du méthoxy-6 méthyl-1 dihydro-3.4 naphtalène (VII *b*), préparé par Jacques et Kagan ([8]). L'action du magnésien de l'iodure de méthyle sur la méthoxy-6 tétralone-1 conduit au tétralol (VI *b*) qui est déshydraté par simple distillation en dialine correspondante (VII *b*). La bromuration

de cette dialine par le PTT dans le THF et la débromhydratation par la pyridine se fait avec un rendement sensiblement égal à celui observé pour le dérivé (IV *a*). Ce nouveau dérivé bromé (IV *b*) n'est pas cristallisé et il est aussi peu stable que son homologue inférieur. Les deux dérivés vinyliques (IV *a*) et (IV *b*) donnent facilement un organomagnésien en solution dans le THF, suivant la méthode de Normant ([10]). Le rendement est voisin de 90 % en opérant en solution normale et à température contrôlée (50°). Ces magnésiens peuvent être carbonatés et l'on obtient les acides dihydronaphtoïques substitués correspondants. L'un d'eux, l'acide (IX *a*) était connu et il a pu être identifié immédiatement; l'autre (IX *b*), nouveau, a été transformé, après aromatisation de son ester et saponification, en un acide déjà décrit (X) ([9]).



Nous avons utilisé l'organomagnésien correspondant au dérivé bromé (IV *a*) pour préparer quelques dérivés nouveaux, susceptibles d'être utilisés en synthèse stéroïde. Par action sur la diméthylformamide à — 80°, on obtient l'aldéhyde (XI); l'acylation du magnésien par les anhydrides, à basse température, conduit aux cétones éthyléniques (XII) avec des rendements excellents ([10]). Enfin, l'action de cet organomagnésien sur les monoéthers d'énol de β-dicétones cyclaniques (XIII) conduit aux cétones diéthyléniques (XIV). Ces dernières sont des modèles ouverts de l'œstrone et des intermédiaires possibles de sa synthèse.

(VI *a*) $C_{11}H_{14}O_2$, aiguilles blanches, F 32° du cyclohexane; calculé %, C 74,13; H 7,92; trouvé %, C 73,99; H 8,12.

(IV *a*) $C_{11}H_{11}OBr$, prismes blancs, F 38° du pentane; calculé %, C 55,24; H 4,64; trouvé %, C 55,10; H 4,83.

(IX *b*) $C_{13}H_{14}O_3$, F 165° de l'éthanol; calculé %, C 71,53; H 6,47; trouvé %, C 71,45; H 6,31.

(XI) $C_{12}H_{12}O_2$, F 46°,5 du cyclohexane, benzène; calculé %, C 76,57; H 6,43; trouvé %, C 76,49; H 6,61.

(XII *a*) $C_{13}H_{14}O_2$, F 73° du mélange hexane-benzène; calculé %, C 77,20; H 6,98; trouvé %, C 77,43; H 7,02.

(XII *b*) $C_{14}H_{16}O_2$, F 55° de l'hexane; calculé %, C 77,75; H 7,46; trouvé %, C 77,96; H 7,33.

(XIV *a*) $C_{17}H_{18}O_2$, F 102°, orange (du méthanol); calculé %, C 80,28; H 7,13; trouvé %, C 80,09; H 7,09.

(XIV *b*) $C_{17}H_{18}O_2$, F 96°, jaune (du méthanol aqueux); calculé %, C 80,28; H 7,13; trouvé %, C 80,09; H 7,26.

(XIV *c*) $C_{18}H_{20}O_2$, F 74°, jaune pâle (du méthanol); calculé %, C 80,56; H 7,51; trouvé %, C 80,45; H 7,45.

Les spectres infrarouge et ultraviolet de tous les composés nouveaux sont en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 29 juin 1964.

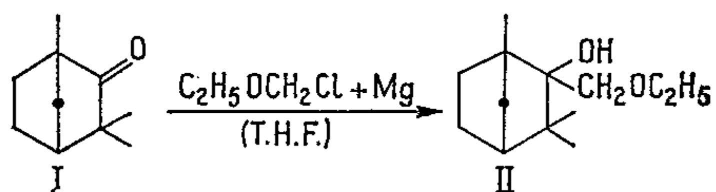
(1) J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1062.
(2) T. B. Windholz et M. Windholz, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 249.
(3) W. Nagata et coll., *Tetrahedron Letters*, 17, 1960, p. 27.
(4) R. B. Woodward et R. H. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 674.
(5) W. S. Johnson, J. M. Anderson et W. E. Shelberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 218.
(6) M. Delépine et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 4, III, 1937, p. 31.
(7) A. Marquet et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 90.
(8) J. Jacques et H. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 136.
(9) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 512.
(10) H. Normant et coll., in *Advances in Organic Chemistry*, II, p. 1-67, Interscience, Bibliographie détaillée.

(Collège de France.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'aldéhyde dérivé de la fenchone par condensation magnésienne, suivie de déshydratation.* Note (*) de MM. **Marcel de Botton** et **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

On étudie sur une autre (1) cétone à « pont » méthylène : la fenchone, la réaction magnésienne déjà appliquée au camphre et au norcamphre. L'encombrement stérique ne permet l'obtention d'un monoéther de glycol qu'avec un rendement réduit (35 %); une déshydratation donne alors de façon presque quantitative l'aldéhyde correspondant (non encore préparé jusqu'ici), et qui conduit à un acide par autoxydation. L'acétal et le produit de condensation avec l'acétone ont également été préparés à partir de cet aldéhyde.

La réaction du magnésien de l'éther chlorométhyl-éthylique avec la fenchone (I) c'est-à-dire le norcamphre triméthylé en α du carbonyle, cétone non énolisable : $É_{760}$ 192-194°; $É_{11}$ 72-73°; n_D^{24} 1,4605; rotation $(\alpha)_{578}^{22}$ (sous 10 cm) + 60°,72, conduite entre —10 et —5° comme pour le norcamphre [1] est vive, mais ne donne le monoéther de glycol (II) (produit à odeur camphrée) qu'avec un rendement de 35 %.



Il n'y a pratiquement pas de résidu de distillation et l'on récupère 65 % environ de cétone inattaquée; une durée de réaction prolongée (5 jours à —35° avant hydrolyse du magnésien) ou une addition à température plus élevée (+20°) malgré la décomposition partielle du réactif de Grignard [2] n'améliore pas le rendement en éther de glycol.

Ce composé présente les constantes suivantes : $É_{13}$ 114-116°; n_D^{21} 1,4691; d_{22}^{22} 0,971; $(\alpha)_{578}^{23}$ (sous 10 cm) + 4°,48; analyse : $C_{13}H_{24}O_2$, calculé %, C 73,53; H 11,39; trouvé %, C 73,91; H 11,27; infrarouge : bande hydroxyle à 3 550 cm^{-1} et large bande forte vers 1100 cm^{-1} pour la liaison éther-oxyde, disparition complète de la bande C=O.

Bien qu'il y ait deux stéréoisomères possibles, ceux-ci ne sont pas décelables ni à la distillation (laquelle se fait pratiquement à point fixe), ni par la spectrographie infrarouge, ni par l'indice de réfraction, contrairement au cas du composé monoéther de glycol correspondant de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone déjà étudié [3].

Le rendement est ici nettement inférieur à celui (60-65 %) qu'on obtient de la même façon sur cette α, α, α'-triméthyl-cyclohexanone [3] [4]. Il a également diminué de moitié par rapport à celui que l'on a obtenu avec la même cétone « pontée » non méthylée (norcamphre) [1]. La structure due à la présence des groupements méthyles en α de la fonction cétone jointe à celle d'un « pont » méthylène dans la molécule de fenchone

accroît considérablement l'empêchement stérique dans la réaction magnésienne, ce qui explique le faible rendement.

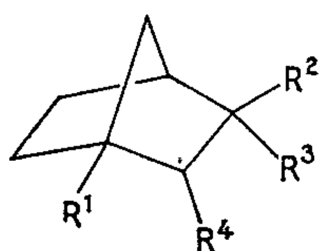
La déshydratation s'effectue par chauffage à reflux sous atmosphère d'azote avec un gros excès d'acide formique à 98 %, sans solvant, pendant 15 mn et donne, avec un rendement de 96 %, l'aldéhyde bicyclo-[2.2.1] triméthyl-1.3.3 heptane-2 carbonique (III) ou aldéhyde fenchane-2 carbonique, non encore préparé jusqu'alors.

Les constantes de ce produit qui garde une odeur camphrée, sont : $É_{19}$ 99-100°; n_D^{22} 1,4714; d_{23}^{23} 0,9525; $(\alpha)_{578\,(\text{sous }10\,\text{cm})}^{23}$ + 30°,24; analyse : $C_{11}H_{18}O$, calculé %, 79,46; H 10,92; trouvé %, C 79,64; H 10,99; infrarouge : bande C—H aldéhydique à 2 675 cm^{-1}, bande carbonyle à 1710 cm^{-1} et doublet gem-diméthyle à 1365-1387 cm^{-1}; dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune clair), F (5) 171,5-172°,5 (éthanol); analyse : $C_{17}H_{22}O_4N_4$, calculé %, N 16,18; trouvé %, N 16,32.

Comme pour l'aldéhyde dérivé du norcamphre (1), une autoxydation rapide se produit même à 0°, sous azote. L'acide obtenu, non encore préparé jusqu'ici à l'état pur (6) : acide fenchane-2 carboxylique (IV) (cristaux blancs, éther de pétrole) présente un premier point de fusion (incomplète) vers 85° et un deuxième à 116°; ceci peut résulter de l'existence conjointe des deux isomères « endo » et « exo » que prévoit la théorie, mais il ne nous a pas été possible jusqu'ici de séparer ces deux formes; analyse : $C_{11}H_{18}O_2$, calculé %, C 72,49; H 9,96; trouvé %, C 72,14; H 9,89; pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}^{25}$ — 48°,1 (éthanol absolu, $c = 5$ %), + 35°,3 (benzène, $c = 5$ %); infrarouge (dans le nujol ou en solution à 10 % dans $CHCl_3$) : bande carbonyle à 1695 cm^{-1}.

L'acétal (V) a également été préparé (au moyen d'orthoformiate d'éthyle, Rdt 73 %) : $É_{17}$ 129°; n_D^{22} 1,4586; d_{22}^{22} 0,932; $(\alpha)_{578\,(\text{sous }10\,\text{cm})}^{23}$ — 19°,48; analyse : $C_{15}H_{28}O_2$, calculé %, C 74,95; H 11,74; trouvé %, C 74,98; H 11,59; infrarouge : liaison éther-oxyde vers 1050 et 1120 cm^{-1}.

La cétone éthylénique préparée par condensation de l'aldéhyde sur l'acétone (7) est un produit à odeur de vernis, de structure comparable aux ionones (mais possédant un « pont » méthylène dans le cycle) : la (fenchyl-2')-1 butène-1 one-3 ou (triméthyl-1'.3'.3' bicyclo-[2.2.1] heptane-2')-1 butène-1 one-3 (VI) : $É_{13}$ 143-145°; n_D^{21} 1,4787; analyse : $C_{14}H_{24}O$, calculé %, C 80,71; H 11,61; trouvé %, C 80,56; H 11,42; infrarouge : bandes C=C conjugué à 1610 cm^{-1} et C=O à 1680 cm^{-1}; dinitro-2.4 phénylhydrazone (rouge brique foncé), F 155° (éthanol); analyse : $C_{20}H_{26}O_4N_4$, calculé %, N 14,50; trouvé %, N 14,78.



III $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = CHO$
IV " " " ", $R^4 = COOH$
V " " " ", $R^4 = CH(OC_2H_5)_2$
VI " " " ", $R^4 = CH{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$

Il n'y a qu'une formation partielle de la cétone considérée à cause du degré d'oxydation du produit de départ.

En conclusion, si l'on considère les cétones cyclohexaniques et bicyclo-[2.2.1] heptaniques que nous avons étudiées dans cette réaction magnésienne, on constate que :

1° la réaction est sensiblement la même dans les deux séries en l'absence de substituants méthyles (cyclohexanone et norcamphre);

2° l'introduction des groupements méthyles sur le cycle ne commence à faire baisser notablement les rendements obtenus en monoéther de glycol qu'à partir de *quatre* méthyles en α du carbonyle dans la série cyclohexanique (trois méthyles n'entraînent qu'une diminution de rendement de 10 % environ) ([4]), alors que pour les cétones « pontées », la réactivité est déjà fortement diminuée avec *trois* méthyles en α du carbonyle (cas de la fenchone) et complètement supprimée lorsque le groupement gem-diméthyle se trouve sur le « pont » (cas du camphre) ([1]).

Nous nous proposons d'étudier la réaction avec la camphénylone pour déterminer l'influence de deux méthyles portés par le cycle à « pont » méthylène, et dans ce but, nous avons préparé cette cétone par ozonisation du camphène.

Nous indiquerons dans une prochaine publication, les résultats obtenus à partir de la menthone et de la camphénylone.

(*) Séance du 29 juin 1964.
([1]) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6449.
([2]) H. NORMANT et B. CASTRO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115, et travaux non publiés.
([3]) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996.
([4]) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2866.
([5]) Tous les points de fusion ont été pris au microscope à platine chauffante.
([6]) H. ZEISS et D. A. PEASE Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3182.
([7]) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2186.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

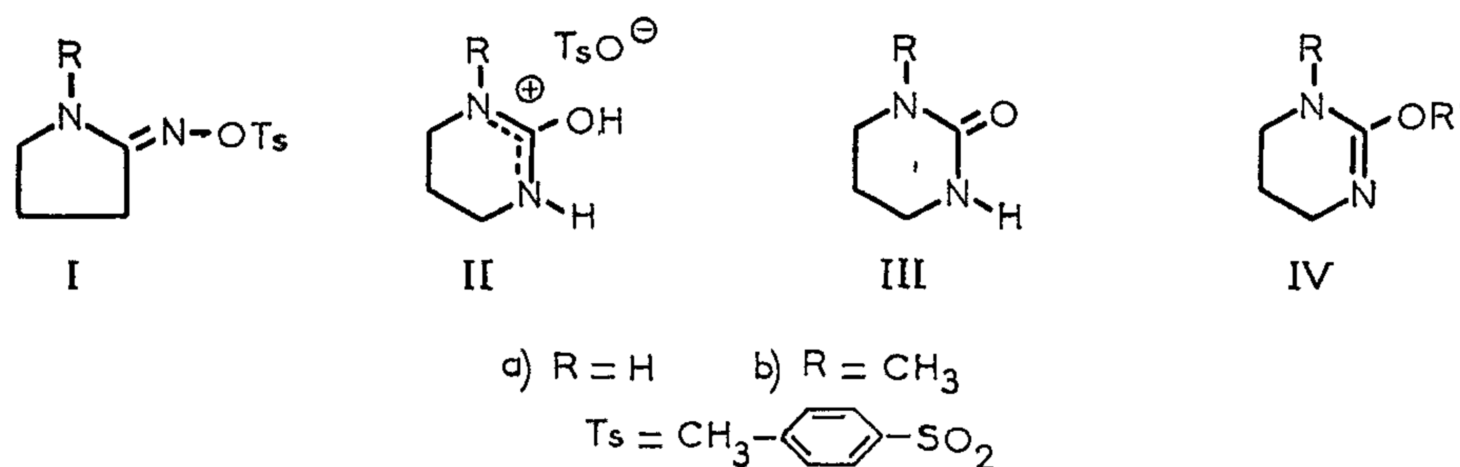
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction par les alcools de certains tosylates d'oximes.* Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Christian Renault**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les tosylates de l'oxime de la pyrrolidone-2 et de son dérivé N-méthylé sont réduits, par simple chauffage dans un alcool primaire ou secondaire, respectivement en tosylates de l'imino-2 pyrrolidine et de la méthyl-1 imino-2 pyrrolidine. On propose deux interprétations pour cette curieuse réaction : un transfert d'ion hydrure ou la formation transitoire d'un nitrène.

Étudiant l'influence du milieu réactionnel sur la transposition de Beckmann des oximes de lactames, nous avons observé un fait particulier que nous voulons signaler dès maintenant. Il s'agit d'une réaction des *p*-toluènesulfonates de l'oxime de la pyrrolidone-2, I*a*, et de son dérivé N-méthylé, I*b*, inhabituelle chez ce type de dérivés, à savoir, la réduction de la fonction oxime en fonction amine, ou imine, par simple chauffage dans un alcool primaire ou secondaire.

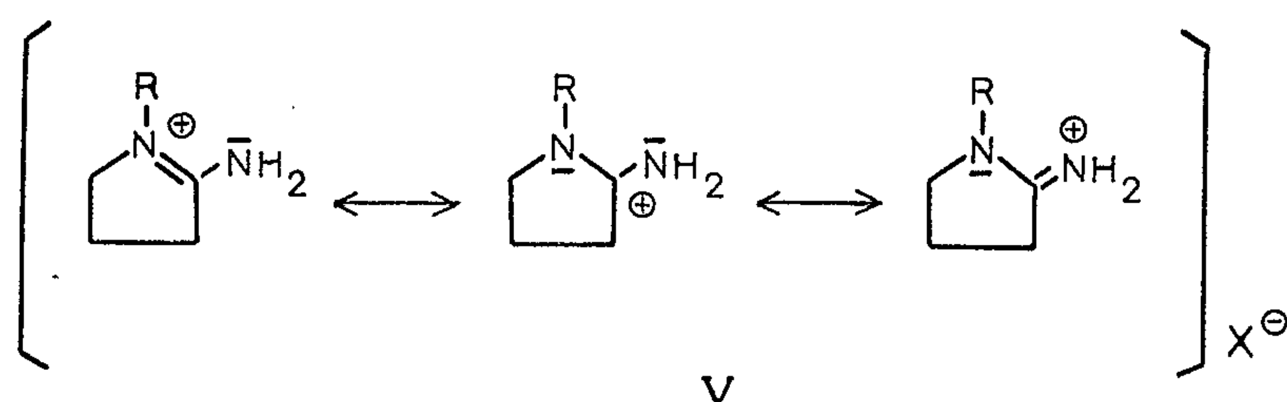
Ces tosylates, I*a* ($C_{11}H_{14}N_2O_3S$, F_{inst} 132°,5) et I*b* ($C_{12}H_{16}N_2O_3S$ F_{inst} 100°), sont très réactifs; ils subissent, par une ébullition de courte durée en solution aqueuse, la transposition normale qui n'est obtenue de l'oxime de la pyrrolidone-2 que par action de l'acide polyphosphorique à 180° (1). Ils conduisent ainsi aux *p*-toluènesulfonates pyrimidiniques, II*a* ($C_{11}H_{16}N_2O_4S$, F_{inst} 138°,5) et II*b* ($C_{12}H_{18}N_2O_4S$, liquide à la température ambiante), facilement transformés, en solution aqueuse d'acétate de sodium, en les hexahydropyrimidones-2 connues, III*a* (1) et III*b* (2).

Toutefois, si au lieu d'opérer en milieu aqueux, on tente d'effectuer la transposition dans un alcool en vue d'obtenir les éthers pyrimidiniques IV*a*



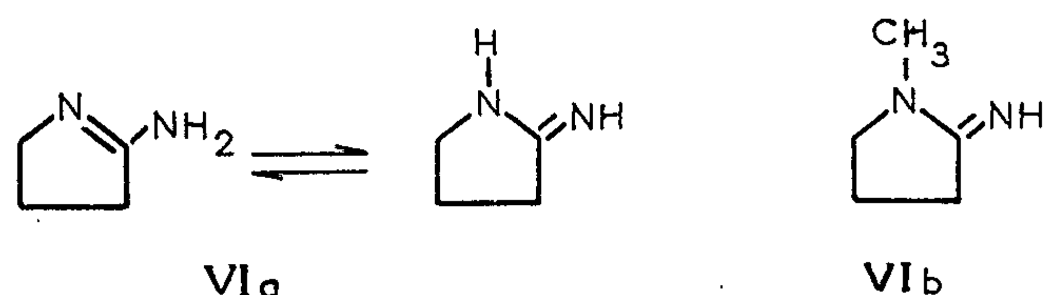
et IV*b*, R′ = alkyle, selon une méthode utilisée avec succès dans divers cas [(3), (4)], on observe des faits inattendus : les tosylates I*a* et I*b* ne se transposent pas, mais ils sont réduits en *p*-toluènesulfonates de l'imino-2 pyrrolidine, V*a* ($C_{11}H_{16}N_2O_3S$, F_{inst} 132°) et de la méthyl-1 imino-2 pyrrolidine, V*b* ($C_{12}H_{18}N_2O_3S$, F_{inst} 176°), avec formation concomitante de l'aldéhyde ou de la cétone de l'alcool servant de milieu.

L'identification de ces composés découle des faits suivants : par hydrolyse alcaline, les sels V*a* et V*b*, X = TsO, fournissent les bases correspondantes, l'imino-2 pyrrolidine, VI*a* (tautomère de l'amino-2 pyrroline-1) et la méthyl-1 imino-2 pyrrolidine, VI*b*. Ces corps cristallisent difficilement, mais ils sont caractérisés sans ambiguïté par leurs picrate et chlorhydrates [(5), (6)] et l'action de l'acide *p*-toluènesulfonique les transforme à nouveau en les sels V*a* et V*b*, X = TsO.



D'autre part, ces mêmes sels, ainsi d'ailleurs que les chlorhydrates correspondants, V*a* et V*b*, X = Cl, et les imines VI*a* et VI*b*, s'obtiennent aisément par une réaction de réduction classique, l'hydrogénation catalytique, respectivement des tosylates d'oximes I*a* et I*b*, des chlorhydrates correspondants et des oximes elles-mêmes (la réduction effectuée dans l'alcool, avec du palladium sur alumine à 5 %, ou du platine dans le cas des chlorhydrates, est rapide à froid, avec les chlorhydrates et les tosylates; plus difficile avec les oximes. elle nécessite aussi une température plus élevée, 80°). Notons toutefois que les résultats de ces hydrogénations catalytiques n'auraient pas permis à eux seuls d'attribuer des structures certaines aux corps V*a* et V*b*, car on sait que les oximes et leurs dérivés peuvent conduire à d'autres produits d'hydrogénation que les amines ou les imines et, en particulier, aux hydroxylamines (7).

Enfin, en ce qui concerne les structures des sels de l'iminopyrrolidine, VI*a*, et de son dérivé N-méthylé, VI*b*, nous pensons qu'elles doivent être repré-



sentées dans les deux cas par les mêmes formules mésomères, V*a* et V*b*, le proton de l'acide étant fixé sur le groupe imine. Les autres structures possibles, qui résulteraient de la fixation du proton sur l'azote du cycle pyrrolique, ou encore sur le groupe amine primaire de l'amino-2 pyrroline-1, ne peuvent résonner et sont, par suite, moins probables. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (8) confirment d'ailleurs ce point de vue : dans le spectre de V*a*, deux pics à $\delta = 8{,}85$ et $9{,}60$ p. p. m. sont attribuables respectivement aux deux protons liés à l'azote exocyclique et au proton

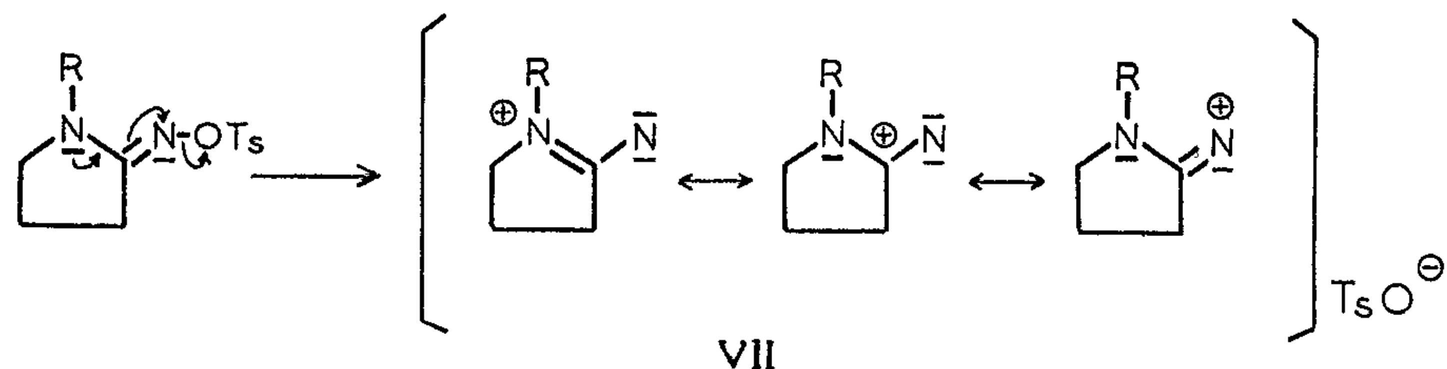
fixé sur l'azote du cycle; dans celui de VI*b*, apparaît seulement le pic du groupe « amine primaire » à $\delta \sim 9$ p. p. m.

Il nous reste à donner une interprétation de cette curieuse réaction de réduction d'un tosylate d'oxime par un alcool, après avoir précisé quelques points. La réaction est aussi rapide avec le tosylate I*a* et avec le dérivé N-méthylé, I*b*, mais elle est nettement moins rapide dans un alcool primaire (méthanol, éthanol) que dans un alcool secondaire (isopropanol). Ainsi la transformation de 2,5 mol-mg de I*a*, réalisée à 65 % après 44 h d'ébullition dans l'éthanol, est complète après 6 h dans l'isopropanol; dans ce dernier cas, le rendement en produit hydrogéné pur est de 90 % et l'on peut doser, sous forme de dinitrophénylhydrazone, 60 % d'acétone. D'autre part, la réaction n'a plus lieu si, au lieu de partir du tosylate, on utilise l'acétate ou l'oxime elle-même. Enfin, la réduction, ralentie par la présence d'une faible quantité d'une base organique (pipéridine), est nettement accélérée par une trace d'acide fort (acide *p*-toluènesulfonique), mais elle l'est tout autant par un catalyseur de réaction radicalaire (azobisisobutyronitrile).

Pour rendre compte de ces résultats, une première explication peut être donnée. La différence de comportement des tosylates d'oximes I*a* et I*b* en solution aqueuse et en solution alcoolique est vraisemblablement liée au pouvoir dissociant de ces milieux. Dans l'eau, la séparation des ions est complète et le cation se transpose. Dans l'alcool, la dissociation est faible et c'est un autre processus qui devient prépondérant. Le plus plausible est un transfert d'ion hydrure de l'alcool au tosylate d'oxime par un mécanisme circulaire concerté; l'iminopyrrolidine libre est ainsi produite avec un composé transitoire $R_2C(OH)OTs$ dont la dissociation donne la cétone et l'acide *p*-toluènesulfonique qui salifie l'imine au fur et à mesure de sa formation.

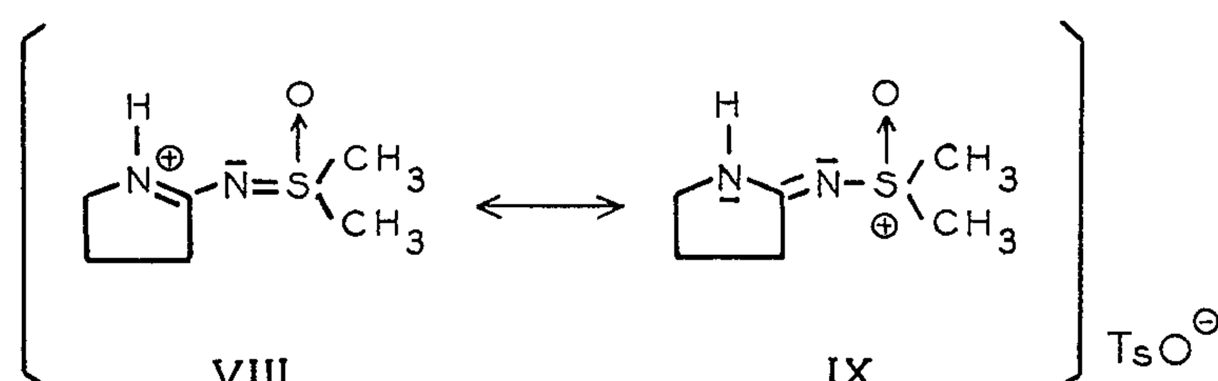
Mais, si ce mécanisme est correct, la réaction d'hydrogénation des tosylates d'oximes par les alcools devrait être plus générale qu'elle ne semble l'être. De plus, un tel processus ne rend pas compte de la catalyse radicalaire.

On peut alors envisager une seconde explication, particulière aux tosylates étudiés, ou tout au moins à l'enchaînement $-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=N-OTs$ qu'ils contiennent. Une dissociation partielle de la liaison azote-oxygène peut fournir une paire d'ions fortement liés dont le cation résonnant possède des formes mésomères à azote neutre électroniquement déficient VII.



Ce « nitrène » peut alors déshydrogéner l'alcool présent ([9]), ce qui fournit directement les composés V*a* et V*b*, X = TsO.

Pour démontrer la formation transitoire d'un tel nitrène on pensa en faire un dérivé caractéristique, en l'occurrence un composé d'addition avec le diméthylsulfoxyde [([9]), ([10])]. Un produit très stable qui répond à la formule attendue, VIII ($C_{13}H_{20}N_2O_4S_2$, F_{inst} 148°,5), peut effectivement être obtenu par simple chauffage du tosylate I*a* dans le diméthylsulfoxyde, mais ce n'est pas une preuve suffisante de l'existence d'un nitrène.



On sait, en effet, que le diméthylsulfoxyde donne avec les halogénures ou les arènesulfonates d'alkyles des combinaisons d'addition stables du type (*a*) ([11]). Bien que la formation de combinaisons analogues du type (*b*),



à partir de tosylates d'oximes, ne semble pas avoir été signalée, on ne peut en écarter la possibilité. Or, dans le cas du tosylate de la pyrrolidone-oxime, I*a*, cette combinaison aurait la structure, IX, qui est une forme mésomère de celle attribuée au dérivé du nitrène.

L'étude de ces réactions est poursuivie afin de déterminer leur caractère de généralité et de mieux connaître les processus mis en jeu.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) H. Behringer et H. Meier, *Ann.*, 607, 1957, p. 67.

([2]) J. J. Fox et D. Van Praag, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 486.

([3]) W. Z. Heldt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5880.

([4]) P. Oxley et W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1514.

([5]) Brevet français P. V. n° 945.127 (20 août 1963), Péchiney-Saint-Gobain (A. Étienne et Y. Correia).

([6]) F. F. Blicke, A. J. Zambito et R. E. Stenseth, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 1826.

([7]) G. Vavon et M. Krajcinovic, *Bull. Soc. Chim.*, 43, 1928, p. 231; L. W. Jones et R. T. Major, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 669.

([8]) Les enregistrements sont dus à M. J. J. Basselier; ils ont été faits sur appareil Varian A 60, le chloroforme deutérié étant le solvant, avec le tétraméthylsilane comme référence interne ($\delta_{T.M.S.} = 0$).

([9]) L. Horner et A. Christmann, *Angew. chem.*, 75, 1963, p. 707.

([10]) L. Horner et A. Christmann, *Ber.*, 96, 1963, p. 388; R. A. Abramovitch et B. A. Davis, *Chem. Rev.*, 64, 1964, p. 149.

([11]) R. Kuhn et H. Trischmann, *Ann.*, 611, 1958, p. 117; S. G. Smith et S. Winstein, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 317.

(*Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques nouveaux composés présentant une bande d'absorption* ν (P-H) *double vers* 2 350 cm^{-1}. Note (*) de MM. **Douraid Houalla** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

La bande d'absorption ν (P-H) des composés (I), (II), (III) et (IV) est double. Le rapport des coefficients d'absorption des deux maximums dépend de l'environnement de l'atome de phosphore.

Au cours d'une étude systématique de l'absorption due à la vibration de valence ν(P-H), nous avons observé pour une dizaine d'esters phosphiniques du type Ar-PH(O)OR, où Ar est un reste aromatique, une bande d'absorption double [(1), (2), (3)]. Les expériences faites en vue d'expliquer ce phénomène, nous ont conduits à admettre que la molécule peut prendre deux conformations privilégiées différentes. Cet effet disparaît quand le reste directement lié à l'atome de phosphore n'est pas aromatique. De plus, le rapport $\rho = K_1/K_2$ des coefficients d'absorption ($K = 1/c.\ l.\ \mathrm{Log}\, T_0/T$ des deux maximums ($K_1 = 2\,340$ cm^{-1}; $K_2 = 2\,380$ cm^{-1}) est sensible à l'encombrement stérique dû, soit au groupement R, soit au reste Ar, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.

		ρ.
a.	C_6H_5—PH(O)OCH$_3$	1,15
b.	C_6H_5—PH(O)OC$_2$H$_5$	1,19
c.	C_6H_5—PH(O)O*i*.C$_3$H$_7$	1,41
d.	*p*-(CH$_3$)$_2$C$_6$H$_3$—PH(O)OCH$_3$	1,55
e.	*p*-(CH$_3$)$_2$C$_6$H$_3$—PH(O)O*i*.C$_3$H$_7$	2,02

L'augmentation du rapport ρ entre *a* et *c* reflète l'augmentation d'encombrement qui résulte du remplacement du groupement méthyle par le reste isopropyle, alors que l'augmentation de ρ entre *a* et *d* traduit l'effet d'encombrement de l'un des CH_3 du groupement paraxylyle. Enfin la valeur élevée de ρ pour *e* s'interprète bien par l'accumulation des deux effets que nous venons d'examiner séparément.

Nous avons synthétisé quatre nouveaux esters phosphiniques et étudié l'absorption ν(P-H) correspondante (quatre solutions dans CCl_4 pour chaque composé, spectrographe Perkin-Elmer 112, prisme de fluorure de lithium). Le tableau II et la figure 1 donnent un aperçu des résultats expérimentaux obtenus.

TABLEAU II.

	Formule.	ν (cm⁻¹).	ν (cm⁻¹).	ρ.
(I)	C_6H_5—PH (S) OC_2H_5	2341_5	2384	1,24
(II)	*o*-xylyl—PH (O) OCH_3	2337	2383_5	1,11
(III)	*o*-xylyl—PH (O) O*i*.C_3H_7	2338	2377	1,34
(IV)	—PH (O) O*i*.C_3H_7	2338_5	2377_5	1,43

Nous observons :

1° Le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre laisse subsister le dédoublement de la bande d'absorption de valence ν (P-H). Bien plus, le rapport ρ reste à très peu près le même que dans l'ester phosphinique correspondant (en pointillé sur la figure 1). Notons pour C_6H_5—PH(S)OC_2H_5 une diminution nette de l'intensité.

TABLEAU III.

	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R. M. (6) calc.	R. M. (6) tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	Cl % calc.	Cl % tr.	P % calc.	P % tr.
(I).....	$1,570_0$	$1,139_2$	54,7	53,6	–	–	–	–	–	–	–	–
(II)....	$1,536_8$	$1,127_3$	51,63	50,98	58,68	58,65	7,11	6,97	–	–	16,81	16,85
(III)....	$1,517_0$	$1,061_0$	60,93	60,44	62,25	62,26	8,07	7,96	–	–	14,59	14,18
(IV)....	La préparation de ce composé a été décrite dans un précédent article (3).											
(V).....	$1,590_2$	$1,246_0$	55,85	56,06	46,40	46,47	4,38	4,29	34,24	33,94	14,96	14,78
(VI)....	$1,538_2$	$1,055_1$	58,66	58,67	60,59	60,68	7,62	7,61	–	–	15,62	15,48
(VII)...	$1,504_8$	$0,977_5$	77,25	77,19	66,11	65,50	9,11	8,87	–	–	12,17	12,17

Les composés (I) et (V) sont signalés dans la littérature, mais nous n'en avons pas trouvé de description précise.

2° Les deux esters orthoxylylphosphiniques présentés ont été préparés à partir de la dichlorophosphine $(CH_3)_2C_6H_3PCl_2$. Cette formule correspond à deux isomères : 1, 2, 3 ou 1, 2, 4. Nous nous sommes assurés par

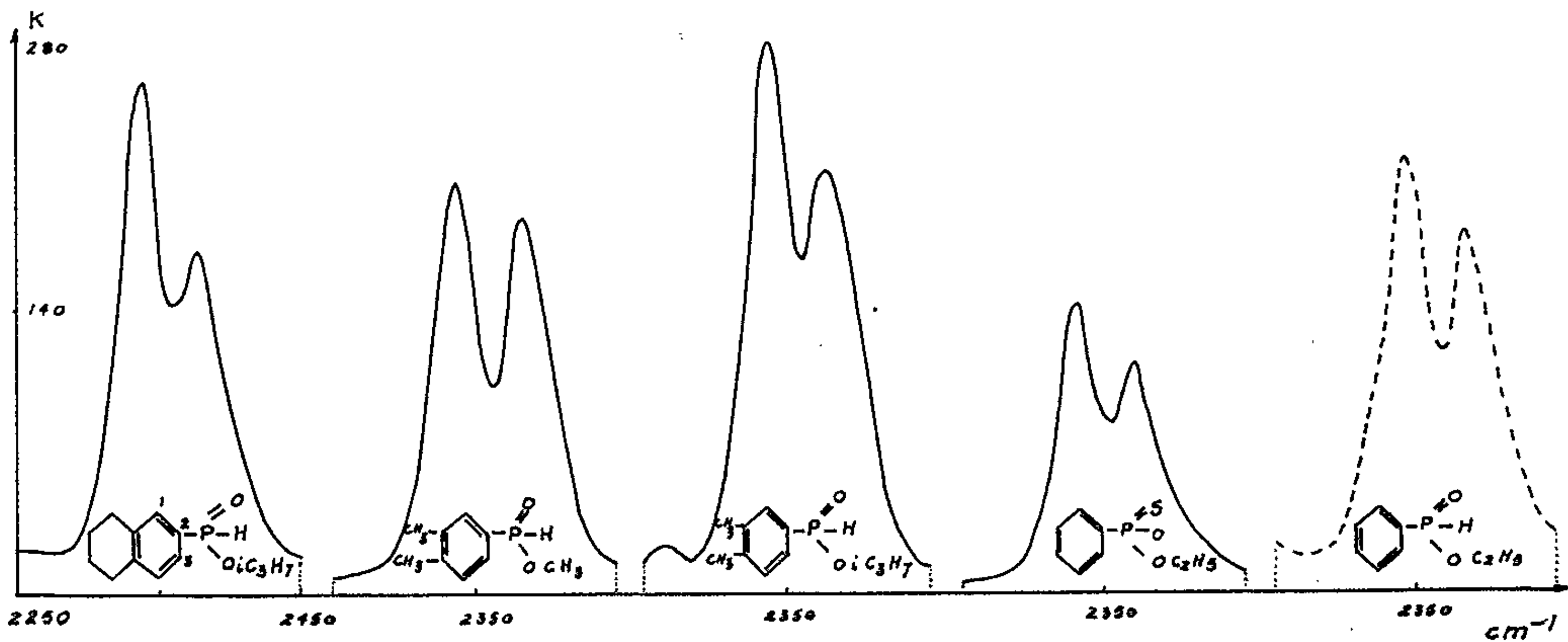


Fig. 1.

résonance magnétique de ^{31}P qu'on obtient pratiquement uniquement le second. En effet, par suite du couplage entre l'atome de phosphore et les atomes d'hydrogène voisins, le spectre est formé d'un triplet symétrique d'intensités 1-2-1 (*fig.* 2). La valeur de ce couplage (9,6 c/s) est pratiquement identique à celle de J_{P-H} (9,4 c/s) dans la tétrahydronaphtyldichlorophosphine ([3]) où le phosphore placé sur le carbone 2, se trouve dans le même environnement immédiat. L'étude de l'absorption ν(P-H) confirme bien le résultat précédent. En effet, si les deux positions ortho par rapport au phosphore sont effectivement libres, nous

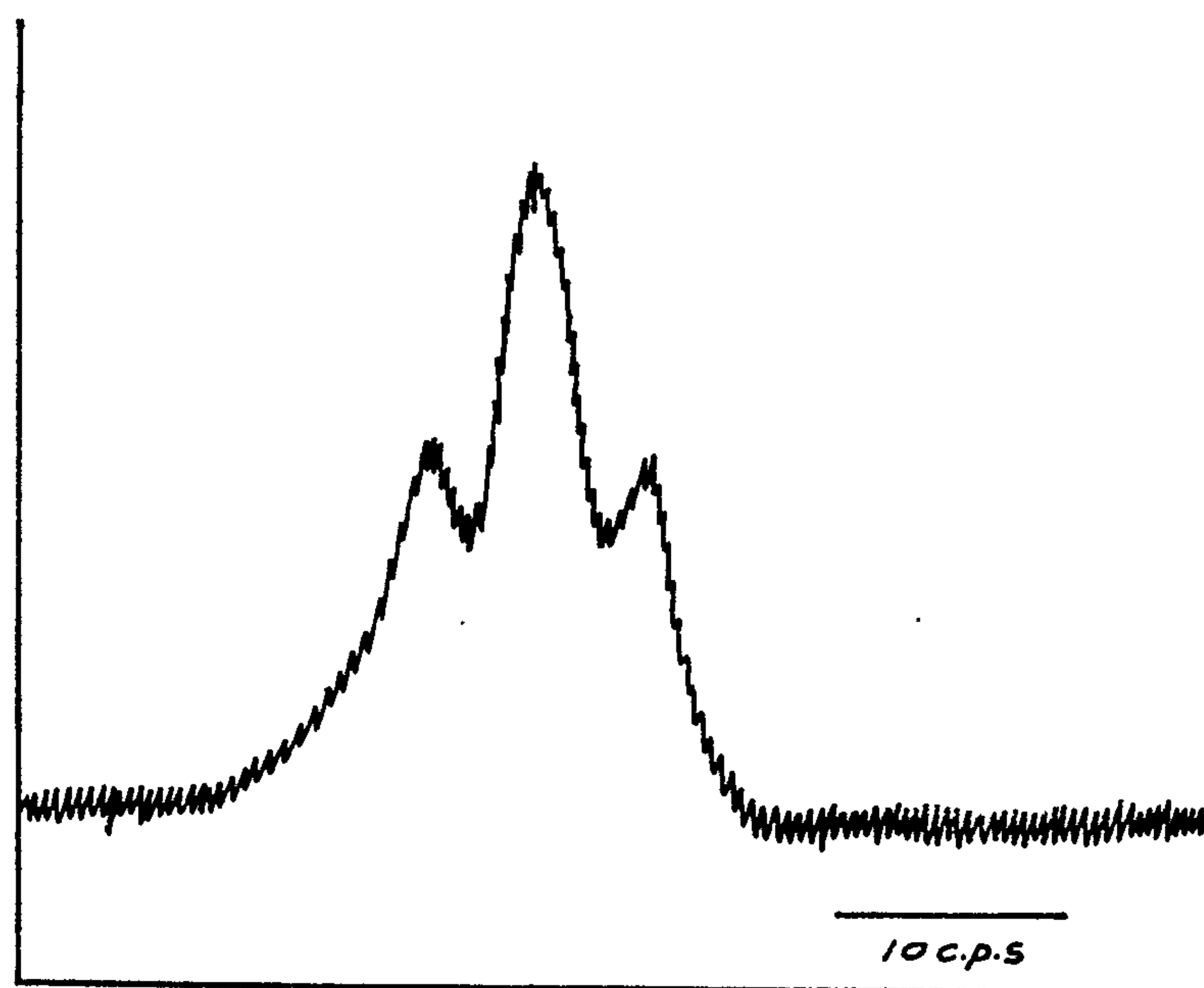
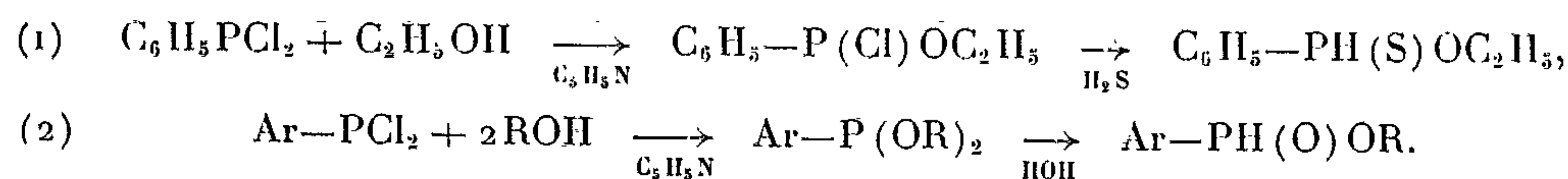


Fig. 2.

devons retrouver pour ρ des valeurs du même ordre pour les deux couples d'esters suivants : *a* et (II), *c* et (III). L'accord est satisfaisant : 1,15 et 1,11; 1,41 et 1,34. Ce raisonnement s'applique point par point au composé (IV), ce qui constitue une preuve supplémentaire de la structure que nous lui avons attribuée ([3]).

Les composés cités ont été préparés en suivant les schémas



(1) $C_6H_5PCl_2 + C_2H_5OH \xrightarrow[C_5H_5N]{} C_6H_5{-}P(Cl)OC_2H_5 \xrightarrow[H_2S]{} C_6H_5{-}PH(S)OC_2H_5$,

(2) $Ar{-}PCl_2 + 2ROH \xrightarrow[C_5H_5N]{} Ar{-}P(OR)_2 \xrightarrow[HOH]{} Ar{-}PH(O)OR$.

En ce qui concerne la préparation de CH_3 (3) CH_3 (4) $C_6H_3PCl_2$ par la méthode de Friedel et Crafts, comme les proportions d'isomères peuvent dépendre des conditions expérimentales [([4]), ([5])], précisons donc celles-ci pour une des six préparations qui ont été faites de $(CH_3)_2C_6H_3PCl_2$: *o*-$(CH_3)_2C_6H_4$, 0,6 mole; PCl_3, 2,4 mole; $AlCl_3$ 0,8 mole.

Durée de chauffage : 5 h. Température maximale : 100°. On ajoute enfin 0,8 mole de $POCl_3$ pour libérer la dichlorophosphine du complexe formé avec $AlCl_3$. Lors de la rectification du produit formé, nous avons séparé systématiquement cinq fractions. Elles avaient les mêmes constantes physiques : n_D^{20} 1,590₈ ± 0,0006; d_4^{20} 1,245₁ ± 0,0009; Rdt 57 %. Partant de $(CH_3)_2C_6H_3PCl_2$, nous avons obtenu les esters diméthylique (VI) et diisopropylique (VII). L'hydrolyse de ces derniers nous a fourni les monoesters présentés. Le tableau III résume les données physiques concernant ces composés.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) H. Goncalves, F. Mathis et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1595.
(2) J. R. Miquel, R. Wolf et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 825.
(3) D. Houalla, R. Miquel et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1152.
(4) G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1957, p. 4119.
(5) R. A. Baldwin, K. A. Smitheman et R. M. Washburn, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 3547.
(6) H. Tolkmith, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 79, 1959, p. 189.

(*Nouvelle Faculté des Sciences, Chimie physique II, Toulouse.*)

GÉOLOGIE. — *Bombes de péridotites, de norites, de charnockites et de granulites dans les scories du Puy Beaunit.* Note (*) de MM. **Robert Brousse** et **Aimé Rudel**, présentée par M. Jean Wyart.

Les bombes qui sont mêlées aux scories du Puy Beaunit contiennent des péridotites, des roches gabbroïques, des ultragneiss et des granites. La connaissance de ces roches arrachées au substratum du volcan, permet de préciser la forme du gisement granitique sous-jacent et laisse penser que les gneiss de la région ne sont pas les termes les plus profonds du métamorphisme.

Dans la zone la plus septentrionale de la chaîne des Puys et au-delà de la voie ferrée passant à la gare de Volvic, se trouvent une dizaine de volcans qui n'ont jusqu'à présent que peu retenu l'attention des géologues [(1), (2), (3)]. Nous avons repris leur étude et dès maintenant nous pouvons préciser la nature des matériaux de l'un d'entre eux. Il s'agit du Puy Beaunit, cône quaternaire, haut de 120 m, situé à 300 m du petit village de Beaunit. Les pentes de ce volcan sont entièrement recouvertes de forêts, mais une petite carrière, ouverte sur son flanc sud et desservie par le chemin qui relie Beaunit à la gare de Volvic, permet de faire de bonnes observations.

Dans cette carrière, on peut voir des lits irréguliers de scories basaltiques, riches en augite et olivine, dans lesquels sont enchâssées de nombreuses bombes volcaniques. Toutes contiennent des roches grenues qui constituent des noyaux polyédriques, à angles émoussés, autour desquels le basalte ne forme qu'une gaine scoriacée noire. La plus grande dimension de ces bombes n'excède pas 30 cm, mais certains des plus petits blocs ne sont que des enclaves, de 2 à 4 mm, au sein des pouzzolanes.

Nous pouvons, en première approximation, identifier les quatre types de roches suivantes, au centre des bombes :

1° des roches holomélanocrates et, en particulier, des péridotites;

2° des roches gabbroïques (gabbro, norite et hypérite);

3° des roches litées, cristallophylliennes, comprenant des charnockites à hypersthène et des granulites à grenat et sillimanite;

4° des roches grenues quartziques, granitiques et pegmatitiques.

Cette liste témoigne de la large variété des roches incluses et signale déjà des types pétrographiques totalement inconnus dans la région mais, malgré tout, elle ne reflète qu'imparfaitement la gamme proposée.

Dans les quatre groupes retenus on trouve en effet, non seulement des roches grenues typiques, mais aussi leurs équivalents pegmatitiques et aplitiques. De plus, des interréactions entre ces roches et la lave basaltique, des phénomènes de résorption dus aux conditions régnant lors de

l'émission volcanique modifient plus ou moins certains des blocs grenus et font même apparaître des roches vitreuses, à texture de ponces.

1° *Les roches holomélanocrates.* — Les *péridotites* du Puy Beaunit sont très variées et l'on trouve aussi bien des roches à olivine dominante (*dunite*), qu'à olivine et orthopyroxène (*harzburgite, saxonite*) ou à olivine et diopside chromifère (*wehrlite*). Toutes contiennent de la picotite. Par contre, les *pyroxénolites* sont beaucoup plus rares, mais nous pouvons signaler des *bronzitites* ($En_{79}Fs_{21}$) possédant quelques rares paillettes de phlogopite et de petits cristaux d'olivine, des *diopsidites* à rares prismes de chrysolite et des *webstérites*, contenant en égale proportion de l'hypersthène et du diopside chromifère.

Les roches holomélanocrates en question sont faites de grains dont les dimensions varient largement. Nous devons en effet distinguer parmi les péridotites, en prenant comme critère le développement moyen de l'axe *c* des olivines, celles qui sont :

— à gros grains (grain supérieur à 2,5 mm et atteignant souvent 5 mm). Dans ce groupe se trouvent aussi toutes les pyroxénolites et l'une des webstérites étudiées possède même des cristaux de 1 cm;

— à grains moyens (grain de 1 à 2,5 mm); ce sont les roches les plus fréquentes;

— à grains fins (grain inférieur à 1 mm et n'atteignant souvent que 0,4 mm) : ces *aplites de péridotites* sont assez communes au Puy Beaunit mais, à notre connaissance, elles n'existent dans aucun autre gisement français.

Assez fréquemment enfin, les bombes de péridotites présentent une *structure orientée.* Les lits qu'elles possèdent diffèrent entre eux par la taille des constituants et leurs limites sont souvent marquées par des rangées de picotites. De plus, les olivines n'ont pas un développement équidimensionnel et, bien au contraire, elles cristallisent là en plaquettes allongées. A cette structure orientée avec linéation se surajoute parfois un *litage* annonçant les *rythmes* qui se rencontrent souvent dans les ensembles de roches basiques et ultrabasiques. Nous avons notamment noté, dans un des échantillons, le passage d'une bronzitite à une saxonite puis, à une harzbugite et, enfin, à une dunite.

Les textures primaires, signalées jusqu'ici, ne doivent pas être confondues avec celles qui ont été secondairement développées par l'entrée du magma au sein de la roche grenue. Bon nombre de bombes de péridotites sont en effet recoupées par des veines noires, plus ou moins parallèles, qui prennent naissance dans la zone scoriacée périphérique. La pénétration de la lave s'accompagne par ailleurs de modifications des principaux constituants.

2° *Les roches gabbroïques.* — Ce sont des roches, parfois litées, dans lesquelles s'opposent les cristaux blancs feldspathiques et les minéraux noirs pyroxéniques.

La variété plus fréquente est une *norite*, à grands éléments (0,5 à 2,5 mm) de labrador An_{54} et d'hypersthène polychroïque (ng verdâtre; np et nm jaunâtres) qui contient en outre quelques minéraux opaques et de rares paillettes de phyllites brunes. On rencontre également des *gabbros* à augite dans lesquels se développent des coronites, à facules myrmékitiques d'hypersthène, au contact des pyroxènes et du labrador. Enfin, la roche la plus curieuse est une *hypérite à spinelle.* Elle renferme à côté du labrador, d'égales quantités d'augite et d'hypersthène et, de plus, on y rencontre de gros grains (1,3 mm) de spinelle vert ($n = 1{,}797$; $a = 8{,}137$ Å). Toutes ces roches apparaissent parfois avec un faciès aplitique et elles sont, ou non, modifiées par le phénomène volcanique. Des agrégats cristallitiques noirs se développent, dans ce dernier cas, aux dépens de la biotite, des coronites secondaires se forment autour des cristaux d'hypersthène et des fusions partielles donnent naissance à des filonnets hyalins au sein desquels apparaissent des augites et des olivines. Dans ce verre, des cristallites plagioclasiques forment aussi des couronnes sphérolitiques autour des résidus, feldspathiques.

3° *Les granulites et charnockites.* — Parmi les roches à litage très net, les plus faciles à identifier sont les *granulites à grenat et sillimanite.* Leurs lits blancs teintés de rouille, quartzofeldspathiques, alternent avec des bancs, à grosses taches isométriques noires. Elles contiennent des grains à contours sinueux ou des plaquettes peu allongées de quartz, de l'orthose perthitique et, enfin, des plages d'andésine à nombreuses macles de l'albite, en forme de fuseau. Ajoutons que le plagioclase est antiperthitique et renferme de nombreuses facules alignées d'orthose.

Les cristaux de grenats, annoncés plus haut, sont en réalité totalement pseudomorphosés ([4]). La forme dodécaédrique de ces silicates est conservée, ainsi qu'on peut le constater par examen à la loupe de grains triés mais, à l'intérieur du moule, on rencontre maintenant des sphérolites de spinelles cristallitiques, violets ou verts. Chaque sphérolite prend appui sur l'ancienne paroi du grenat et a un développement centripète.

Outre le quartz, les feldspaths et le grenat, les granulites renferment encore, soit des prismes trapus à base losangique de sillimanite, soit de longs bâtonnets de rutile. Plus précisément, nous pouvons distinguer ([5]) :

— des granulites à grenat et sillimanite, contenant ou non du rutile;

— des granulites à sillimanite et rutile;

— des *charnockites à grenat,* hypersthène et sillimanite; ces dernières roches sont plus sombres que les granulites et relativement plus pauvres en quartz.

Bien entendu, le grenat n'est pas le seul minéral touché par le thermométamorphisme. Le rutile est enveloppé dans une gaine noire, les feldspaths subissent la « démolition rectangulaire » qui les prépare à la fusion (4) alors que le quartz s'émiette.

4° *Les roches granitiques*. — Bien que les granites forment le substrat cristallin sur lequel repose directement le Puy Beaunit, on ne les trouve que rarement au cœur des bombes scoriacées. Ils sont par ailleurs très intensément modifiés. Leurs biotites se chargent de minéraux opaques et leurs feldspaths fondent en un verre vacuolaire, à aspect de *ponces moussues*. De nouvelles roches blanches et très fragiles ne contenant plus que quelques résidus de quartz prennent ainsi naissance. Ce sont des *blocs vitrifiés*, veinés de zones noires, faites d'un verre brunâtre formé par le mélange du magma basaltique avec les produits de fusion des feldspaths.

Au total, les bombes volcaniques du Puy Beaunit contiennent des fragments, étrangers au magma basaltique, qui nous révèlent, à la manière d'un sondage, la nature des roches profondes. Nous devons constater qu'au-delà du granite qui affleure autour du volcan, se trouvent des roches cristallophylliennes inconnues jusqu'ici, granulites et charnockites. Ces ultra-gneiss constituent donc la base du gisement granitique (laccolite ou lopodite ?) et, si elles ont comme d'habitude une large extension horizontale, elles se placent aussi au-dessous des gneiss de la région. Ceux-ci ne constitueraient donc pas la base de la série des ectinites. Quant aux roches gabbroïques, nous pouvons pour le moment les situer, soit dans le complexe charnockitique soit, comme les péridotites, dans les couches les plus profondes de l'écorce terrestre.

Du point de vue volcanologique enfin, la présence de blocs de péridotites au Puy Beaunit, milite en faveur du rattachement de ce volcan à la province sous-saturée de la chaîne de la Sioule (6) plutôt qu'à celle de la chaîne des Puys, plus riche en silice.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) PH. GLANGEAUD, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 135, 1913, p. 130-134.

(2) Y. BENTOR, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 242, 1954, p. 401-402.

(3) A. RUDEL, *Les volcans d'Auvergne*, 1962, p. 64-66.

(4) A. LACROIX, *Les enclaves des roches volcaniques*, 1893, p. 104.

(5) R. BROUSSE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 328.

(6) R. BROUSSE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 263, 1961, p. 27.

(*Laboratoire de Pétrographie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *Présence, dans la vallée de l'Estéron, de poudingues intercalés entre le Crétacé supérieur et le Nummulitique marin.* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Des poudingues très grossiers, associés à des marnes, affleurent en d'assez nombreux points entre le Crétacé supérieur et le Nummulitique marin, avec une puissance pouvant atteindre 100 à 200 m. Ils correspondent, en position et faciès, aux « Poudingues d'Argens » connus vers l'Ouest. Autres corrélations possibles; l'ensemble pourrait dater du Lutétien. Le domaine étendu de l'érosion active révélé trahit l'extension d'une surrection accusée lors de l'émersion anténummulitique.

J. Goguel ([1]) signalait déjà la présence dans la vallée de l'Estéron d'un mince niveau discontinu sableux, qu'il rattachait à la base du Nummulitique, et à Pierrefeu une formation sableuse qu'il rapportait au sommet du Crétacé.

En fait il s'intercale par lambeaux discontinus entre les calcaires nummulitiques plus ou moins gréseux et conglomératiques et le Crétacé supérieur (sous son faciès, soit marneux, soit calcaire) une formation diversement conglomératique que je n'ai cependant encore reconnu qu'en partie aux bordures du synclinal tertiaire de Saint-Antonin. Les galets en sont des calcaires d'aspect essentiellement crétacé.

Au Nord, la lentille principale, d'environ 5 km d'extension, doit approcher 100 m de puissance maximale. Les conglomérats calcaires grossiers y atteignent le maximum d'importance relative. A titre d'exemple de coupe, on peut voir dans le premier ravin à l'Est de La Rochette se succéder de bas en haut, sur 30 à 35 m, un poudingue à éléments en général assez bien roulés pouvant dépasser 50 cm de diamètre associé à un grès argilo-calcaire, puis une alternance de marnes bleutées, à galets ou non (avec un lit rouge) et de calcaires associés à des lentilles de poudingues; dans le ravin affluent rive gauche, les poudingues prennent brusquement de l'importance et montrent des calibres remarquables, pouvant dépasser 1 m de diamètre. Les gros poudingues calcaires se retrouvent à Amirat, dans une formation à composante marneuse plus importante (colorée en rouge et vert au-dessus du pont de la route à l'Ouest du village). Un peu moins grossiers à Collongues, ils montrent leur alternance avec des grès argileux et des argiles verdâtres; cet affleurement a tous les aspects d'une poche relativement puissante (200 m), mais très courte, d'ailleurs localisée contre la faille postnummulitique qui décroche la bordure priabonienne (quatre hypothèses peuvent être émises *a priori* sur cette localisation, elles ne peuvent être examinées ici).

Les caractères de cette formation l'apparentent étroitement aux « Poudingues d'Argens », trouvés par Y. Gubler ([2]) en divers points de la région Ouest de l'Arc de Castellane. Leur situation les fait correspondre

d'autre part, vers l'Est et le Nord-Est au « Poudingue à Microcodium » décrit par A. Faure-Muret et P. Fallot ([3]) sur le pourtour du massif de l'Argentera.

Au Sud-Est, au confluent même de l'Estéron et du Var, L. Ginsburg ([4]) signale l'extension, sous le Nummulitique marin, du Lutétien lacustre défini plus au Sud. Cet affleurement comprend lui-même des poudingues à galets relativement gros (de calcaires, grès et silex). La corrélation s'étend logiquement aussi de ce côté; il pourrait en résulter un âge lutétien pour l'ensemble, mais la question est loin d'être complètement déterminée.

Quoiqu'il en soit des âges précis à leur attribuer, l'extension largement accrue des formations détritiques correspondant aux « Poudingues d'Argens » et l'importance qu'y prennent les éléments roulés de gros calibre paraissent avoir une signification paléogéographique et orogénique non négligeable. L'émersion finicrétacée trahit dans un large domaine géographique une surrection correspondante assez marquée pour avoir fait naître un transport torrentiel de gros galets, même si l'érosion n'a guère pénétré plus profondément, dans la série stratigraphique, que le Crétacé inférieur.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) *Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1936.

([2]) *Eclog. Géol. Helv.*, 51, 1958. *Voir* aussi une étude plus récente et plus complète dans J. C. Chauveau et M. Lemoine, *Bull. Carte géol. Fr.*, 58, n° 264, 1961.

([3]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954.

([4]) *Bull. Carte géol. Fr.*, 57, n° 259, 1959.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté de Sciences de Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Accidents transverses et structure de la chaîne de Belledonne au Sud d'Allevard (Isère).* Note (*) de M. **Jean Sarrot-Reynauld**, transmise par M. Léon Moret.

L'existence d'accidents transverses à la chaîne de Belledonne qui ont rejoué lors des derniers mouvements alpins détermine un morcellement des grandes structures longitudinales qui est le trait le plus marquant de la morphologie de cette chaîne.

Dans la partie de la chaîne de Belledonne comprise entre la vallée du Bréda au Nord d'Allevard et la vallée du Drac au Sud de la Mure ainsi que sur la bordure Ouest du massif des Grandes Rousses, le socle cristallin ou cristallophyllien et sa couverture paléozoïque carbonifère et permienne sont recouverts en discordance par les assises du Trias, du Lias et du Dogger.

Les structures longitudinales de la chaîne (rameau externe, synclinal médian, rameau interne) ont été définies par P. Lory depuis longtemps mais l'existence d'accidents transverses n'a été signalée que récemment par P. et Cl. Bordet ([1]), E. Den Tex, A. C. Tobi ([2]), F. Kalsbeek, H. Koning, P. J. Ypma. Nos recherches sur le terrain coordonnées avec celles de ces auteurs grâce à l'étude des photographies aériennes nous ont permis de tracer une esquisse structurale (*fig.* 1) qui montre l'extrême importance des accidents transverses qui tronçonnent les éléments de la chaîne de Belledonne.

Celle-ci comporte essentiellement autour d'une zone de granite et de migmatites, oblique par rapport aux structures originelles, un ensemble à valeur anticlinale, formé de gneiss amphiboliques ou non, d'amphibolites et de gabbros, surmonté normalement de micaschistes et leptynites, ensemble le plus souvent déversé sur ces dernières formations qui, au Nord d'Allevard, sont même chevauchées directement par le granite. Dans le détail, tous les contacts entre les diverses formations cristallines ou cristallophylliennes sont tectoniques du fait du grand nombre de déformations successives qui ont affecté la chaîne (phases sudète, asturienne, saalienne, palatine, antésénonienne, anténummulitique, sannoisienne et pontopliocène) et qui ont provoqué des mouvements différentiels entre massifs rigides et formations plus souples.

Les grands plis de la chaîne de Belledonne originelle ont été recoupés obliquement non seulement lors de la mise en place de l'axe granitique qui date vraisemblablement du Carbonifère inférieur mais aussi par de grands accidents longitudinaux qui correspondent à l'origine à des mouvements de surélévation ou d'effondrement selon un style en marches d'escalier, coïncidant souvent avec les limites des massifs à résistance mécanique élevée.

Toutes les structures anciennes ont été morcellées en blocs indépendants par des accidents transverses et seules sont vraiment individualisées les fractures les plus récentes dues aux derniers mouvements alpins qui présentent alors une certaine continuité.

On peut donc distinguer parmi les accidents longitudinaux ceux relativement anciens qui de peu postérieurs aux grands mouvements d'ensemble correspondent aux limites des diverses formations et ont pu être déversés lors des mouvements ultérieurs et ceux de direction méridienne qui recoupant les divers massifs sont verticaux et paraissent les plus récents (faille du Taillefer-Livet et faille du Tabor).

Il existe deux familles d'accidents transverses : les uns de direction Est-Nord-Est - Ouest-Sud-Ouest les autres de direction Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est.

Ces derniers qui sont généralement verticaux et présentent un rejet tantôt vertical tantôt latéral jouent surtout un rôle au Sud de la Romanche (Tabor, Armet, Coiro) mais on en connaît aussi dans la région du col du Merdaret et dans le massif des Grandes Rousses ([3]). Leur orientation coïncide avec celle des accidents transverses de la bordure Ouest du Dôme de la Mure (Monteynard, Vif) et du rebord Est du massif du Vercors.

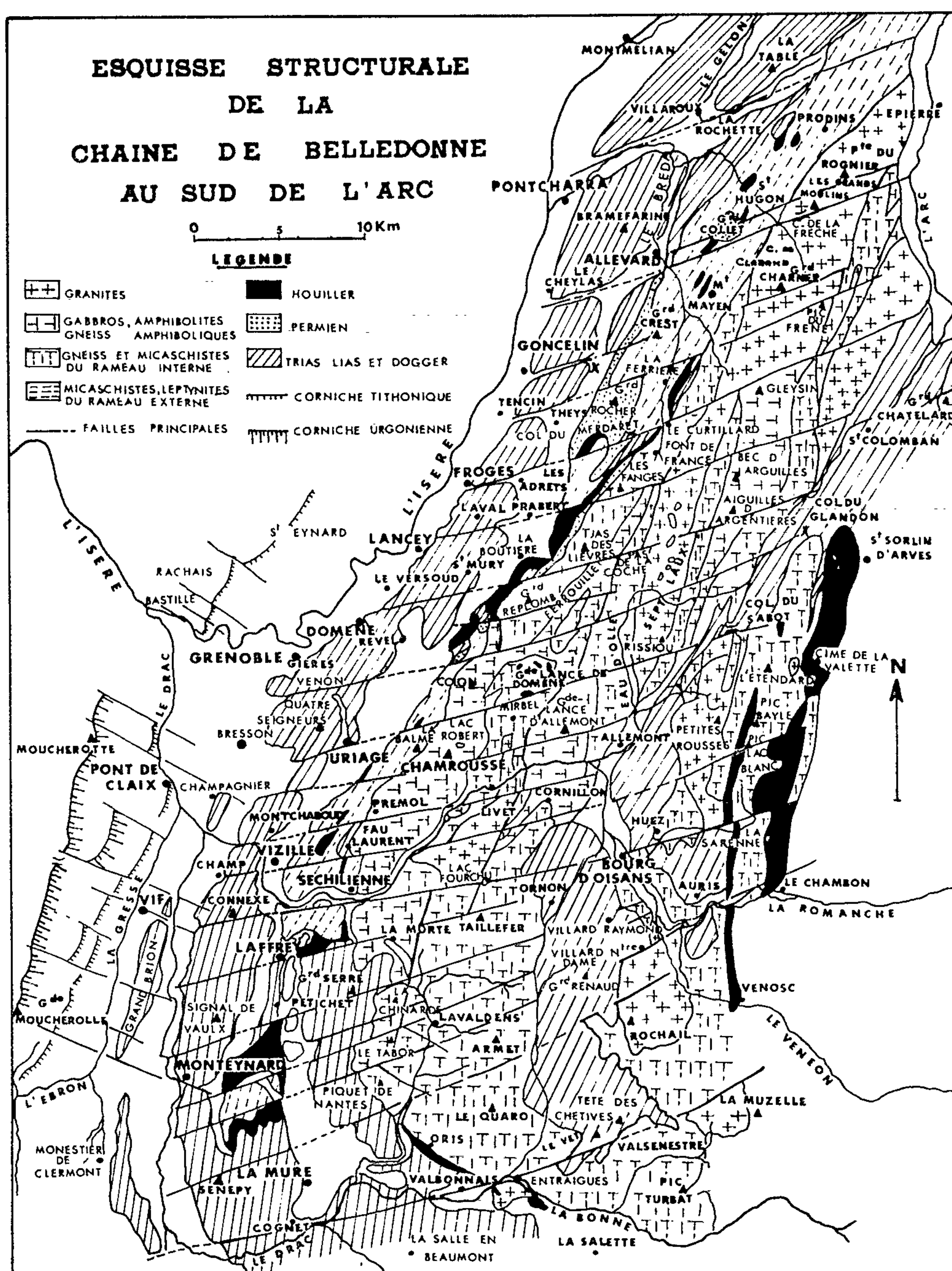
Les accidents de direction Est-Nord-Est - Ouest-Sud-Ouest sont les plus importants et les plus nombreux dans la zone étudiée. Ils constituent un réseau dont la densité est telle qu'elle représente une véritable schistosité d'autant plus que chacun des accidents reporté sur l'esquisse représente en réalité un faisceau de fractures élémentaires distantes l'une de l'autre de 50 cm à quelques dizaines de mètres selon la nature et le pendage des matériaux affectés. C'est la somme des mouvements de chaque fracture élémentaire qui est schématisée par l'accident reporté sur l'esquisse.

Ces accidents transverses se présentent généralement comme des décrochements mais peuvent présenter un rejet vertical soit qu'ils correspondent à des rejeux successifs soit que le rejet latéral se trouve amorti par l'exagération des plis dans les formations relativement souples serrés entre des massifs plus rigides.

Ce sont eux qui combinés aux accidents longitudinaux font apparaître un grand nombre de blocs dont l'orientation diffère souvent de celle de l'ensemble de la chaîne.

Les accidents Est-Nord-Est - Ouest-Est-Ouest provoquent un décalage tantôt latéral tantôt vertical des assises des Collines liasiques mais ils affectent surtout le contact entre la couverture mésozoïque et la bordure Ouest du massif. Déterminant sur celles-ci une série de compartiments indépendants, ils servent de relais dans le déversement du socle sur sa couverture, qu'ils interrompent brutalement, en faisant apparaître un style en festons caractéristique des massifs cristallins externes.

Au Nord de chacun de ces accidents, la série sédimentaire repose normalement sur son substratum pour être chevauchée de plus en plus vers le Nord jusqu'à l'accident transverse suivant. Il y a entraînement du bord



Nord du compartiment Sud avant rupture sous l'action du décrochement qui amène vers l'Ouest le bloc cristallin du compartiment Sud. Les fluctuations de la position du « rameau externe » et du pseudo-« synclinal médian » sont dues elles aussi à l'existence de ces accidents transverses

de même que les décalages par rapport à l'axe général de la chaîne des blocs d'amphibolites du Tabor, de Chamrousse ou du Ferrouillet, des massifs de granite de Livet, des Sept Laux, du Grand Charnier et de Saint-Colomban, des amphibolites des Aiguilles d'Argentières ou encore que le décrochement relatif entre les massifs du Grand Chatelard, des Grandes Rousses et du massif du Rochail.

Tous ces accidents transverses correspondent pour la plupart à des fractures qui formées primitivement lors d'une phase de détente ont été reprises ultérieurement lors d'une phase de compression et ont alors joué comme des décrochements.

Ce cycle a pu se répéter plusieurs fois dans l'histoire géologique du massif de Belledonne mais lors des plissements alpins là où existaient déjà des fractures, celles-ci ont rejoué tandis que là où il n'en existait pas encore il s'en est formé de nouvelles qui traduisent les directions des poussées alpines dans la région.

C'est enfin lors de la phase de détente qui a fait suite à cette phase de poussée que ces accidents qui présentent une certaine continuité et jouent un rôle important dans la morphologie ([4]) ont rejoué verticalement.

Les accidents transverses les plus marqués de même que les accidents longitudinaux encore continus sont donc apparus postérieurement aux poussées qui ont déterminé les plis et décrochements du Vercors et de la Chartreuse.

En résumé : si lors des mouvements alpins une première phase de compression vraisemblablement sannoisienne a donné des plis souples et des décrochements dans les chaînes subalpines et les massifs cristallins externes c'est lors de la phase de détente pontopliocène que se sont formés les grands accidents verticaux tant Nord-Sud qu'Est-Ouest qui donnent à la chaîne de Belledonne sa morphologie actuelle.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) P. Bordet, *Bull. Serv. Carte géol Fr.*, 54, n° 250, fasc B, 1956.
([2]) J. Sarrot-Reynauld, Livret-guide n° 6, 5e *Congrès Strat. Carbonifère*, Paris, 1963.
([3]) A. C. Tobi, *Thèse*, Leiden, 1959.
([4]) J. Debelmas et J. Sarrot-Reynauld, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 36, 1960, p. 51.

(Laboratoire de Géologie
de la Faculté des Sciences de Grenoble.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur le maximum hivernal d'ozone à la station Dumont d'Urville.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Jean Coulomb.

Résultats des mesures de la température moyenne de l'ozone à la Terre Adélie en 1958; la comparaison de ces résultats avec d'autres données géophysiques fait soupçonner une influence de flux d'électrons coïncidant avec les augmentations d'ozone. De plus, le maximum hivernal s'accompagne de températures élevées, ce qui ne s'observe pas au début du maximum printanier.

En 1958, nous avons effectué une série de mesures de l'épaisseur réduite et de la température moyenne de l'ozone à la Terre Adélie (latitude 66°40'S). Les mesures d'épaisseur réduite, qui ont déjà été publiées, ont fait apparaître un maximum secondaire en plein hiver, entre le 25 mai et le 15 juillet, maximum dont nous avons montré l'existence dans de nombreuses stations de haute latitude [1]. Comme ces mesures d'ozone étaient effectuées avec un spectrographe, nous avons pu déterminer la température moyenne pour certains jours présentant une stabilité suffisante. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau I.

La valeur la plus basse est celle du 14 mai 1958, — 47°C et la plus élevée celle du 20 décembre 1958, — 14°C; il n'apparaît pas de corrélation entre les épaisseurs totales et les températures pour un même jour.

La variabilité de la température d'un jour à l'autre est aussi grande que celle des épaisseurs; bien que nous ayons de nombreuses lacunes dans les mesures de température et particulièrement pendant les périodes où épaisseur et température varient, nous avons cherché à examiner la question de plus près et en particulier pendant le maximum hivernal. On constate que la forte augmentation d'épaisseur qui s'est produite à partir du 20 mai s'accompagne d'un relèvement de la température; mais ce phénomène ne se retrouve pas lors du début de la croissance de printemps, au mois d'octobre. Bien au contraire, le mois de novembre, dont la moyenne mensuelle est aussi élevée que celle de juin présente des températures assez basses. En juin, il est difficile d'invoquer une origine photochimique pour les augmentations observées. Nous avons donc examiné la possibilité de corrélations avec d'autres phénomènes ayant leur siège dans la mésosphère.

Ainsi, nous remarquons que les pointes observées les 14 mars, 18 avril, du 1er au 7 juin, le 20 juin et le 11 juillet s'accompagnent de fortes variations du champ magnétique; l'indice magnétique C dépasse 1,5 dans les 24 h avant ou après ces dates, comme le montre le tableau II.

Nous avons pris les indices mondiaux car comme il avait déjà été remarqué par les spécialistes de l'ionosphère [2], l'activité magnétique à Dumont d'Urville même ne donne pas de bonnes corrélations.

TABLEAU I.

Températures en degrés centigrades.

Date.	Février 1958.	Date.	Mars.	Date.	Avril.
14	−20	6	−26	17	−39
23	−22	17	−29		
26	−25,5				

Date.	Mai.	Date.	Juin.	Date.	Juillet.
12	−30	1	−37	13	−28
14	−47	2	−22	14	−36
20	−35,5	20	−29	16	−34
31	−25				

Date.	Août.	Date.	Septembre.	Date.	Octobre.
28	−26	6	−23	1	−24
29	−27	26	−32,5	16	−29
				19	−16
				21	−26
				25	−31
				31	−27

Date.	Novembre.	Date.	Décembre.	Date.	Janvier 1959.
1	−38	7	−27,5	3	−29
2	−24	8	−22	11	−30
7	−24,5	11	−22,5	18	−21
8	−30	16	−25,5		
12	−27,5	19	−25		
13	−17,5	20	−14		
15	−29	21	−15,5		
17	−26,5	22	−29		
18	−30,5	23	−35,5		
23	−29,5	27	−23		
24	−28,5	30	−19		
25	−29,5				
26	−23				
28	−23,5				

La précision des mesures est ± 3 °C.

TABLEAU II.

Date.	C.	Date.	C.
12 mars	1,6	1er juin	1,5
13 »	1,5	7 »	1,5
17 avril	1,5	21 »	1,6
18 »	1,4	8 juillet	2,0
31 mai	1,7	9 »	1,7

Des aurores ont été observées avec une particulière intensité les 13 mars, 17 avril, 9 juin, 21 juin et 8 juillet.

Enfin des phénomènes ionosphériques intenses accompagnent ces maximums d'ozone. Ainsi l'on observe un « black-out polaire » le 15 mars, une « tempête » ionosphérique négative dans la couche F_2 le 17 avril, et une autre positive le 9 juin.

Nous avons recherché s'il existait des « événements à protons » pour ces périodes, mais pour 1958 nous en avons relevé un seul le 23 mars. Toutefois il s'agit des événements détectés par l'équipe du *Minnesota*, donc essentiellement dans l'hémisphère Nord.

Nous voyons donc qu'une corrélation est assez probable entre le maximum hivernal et des phénomènes de la haute atmosphère qui pourraient être des précipitations d'électrons, suivant une hypothèse que nous avons proposée il y a quelques années. De toutes façons, les caractères du maximum de printemps étant différents, les causes de ces deux phénomènes doivent être de nature différente.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) A. Vassy, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 403.

(2) *Année Géophysique Internationale*, participation française, série V, fasc. 4.

(Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, 1, quai Branly, Paris.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Observation d'une « structure tige » inhabituelle, vers la base d'un hypocotyle d'*Impatiens scabrida *D. C.* Note (*) de Mme **Janine Dallemagne-Berthelot**, présentée par M. Roger Heim.

L'établissement local et inhabituel d'une « structure tige » vers la base de l'hypocotyle d'une jeune plantule d'*Impatiens scabrida* D. C., dont l'évolution est naturellement peu accélérée, semble dû à la disparition précoce de la racine principale.

La plantule jeune d'*Impatiens scabrida* D. C. présente typiquement une racine principale accompagnée d'un verticille de quatre radicelles au niveau du collet morphologique ([3]).

Dans la généralité des cas, la racine principale semble n'avoir qu'un développement limité. Nous avons en outre constaté, dans des séries de germinations, qu'elle peut disparaître très tôt, alors que les deux premières feuilles épicotylées ne sont pas encore épanouies. En compensation, des racines adventives se forment à la base de l'hypocotyle. C'est une telle plantule que nous décrirons ici (*fig.* 1), pensant pouvoir subordonner l'anomalie de son appareil conducteur à la disparition hâtive de sa racine

Dans l'ensemble, la structure est celle d'une plantule normale tétrarche, peu accélérée [([1]), ([8])] : la phase alterne du faisceau médian cotylédonaire s'établit encore à la base des cotylédons; ainsi, quatre faisceaux vasculaires alternes (les deux intercotylédonaires légèrement plus accélérés que les deux cotylédonaires) caractérisent l'hypocotyle depuis le sommet jusque vers la partie inférieure.

A partir du niveau *e* (*fig.* 2), et de plus en plus bas dans l'hypocotyle, chacun des quatre faisceaux vasculaires alternes différencie un nombre de plus en plus grand de vaisseaux. Au niveau *f* (*fig.* 3), la proximité des racines adventives fait apparaître des éléments ligneux courts qui envahissent la région axiale du cylindre central, comme cela se passe, au niveau du collet, chez toutes les *Impatiens*; en même temps, une accélération vasculaire marque les quatre convergents qui ont ici des *vaisseaux superposés*.

Mais ce qui devient tout à fait anormal, c'est qu'un peu plus bas (*fig.* 4, au niveau *g*) trois des quatre faisceaux vasculaires alternes manquent, seul le faisceau intercotylédonaire C émerge de la masse lignifiée; les pôles A et B demeurent néanmoins indiqués par des traces de lignine.

150 μ au-dessous (*fig.* 5, niveau *h*), on ne trouve plus que des taches vertes dans un tissu cicatriciel, à l'emplacement des trachéides alternes du convergent C, comme à celui des trois autres. L'hypocotyle possède *exclusivement*, ici, quatre faisceaux vasculaires superposés, ce qui est d'autant plus aberrant que la plantule est très jeune et appartient à une espèce peu accélérée. Une plantule normale, de même âge, au même niveau,

aurait cependant une vascularisation assez avancée : on se trouve près du collet, point nodal comportant un maximum des différenciations

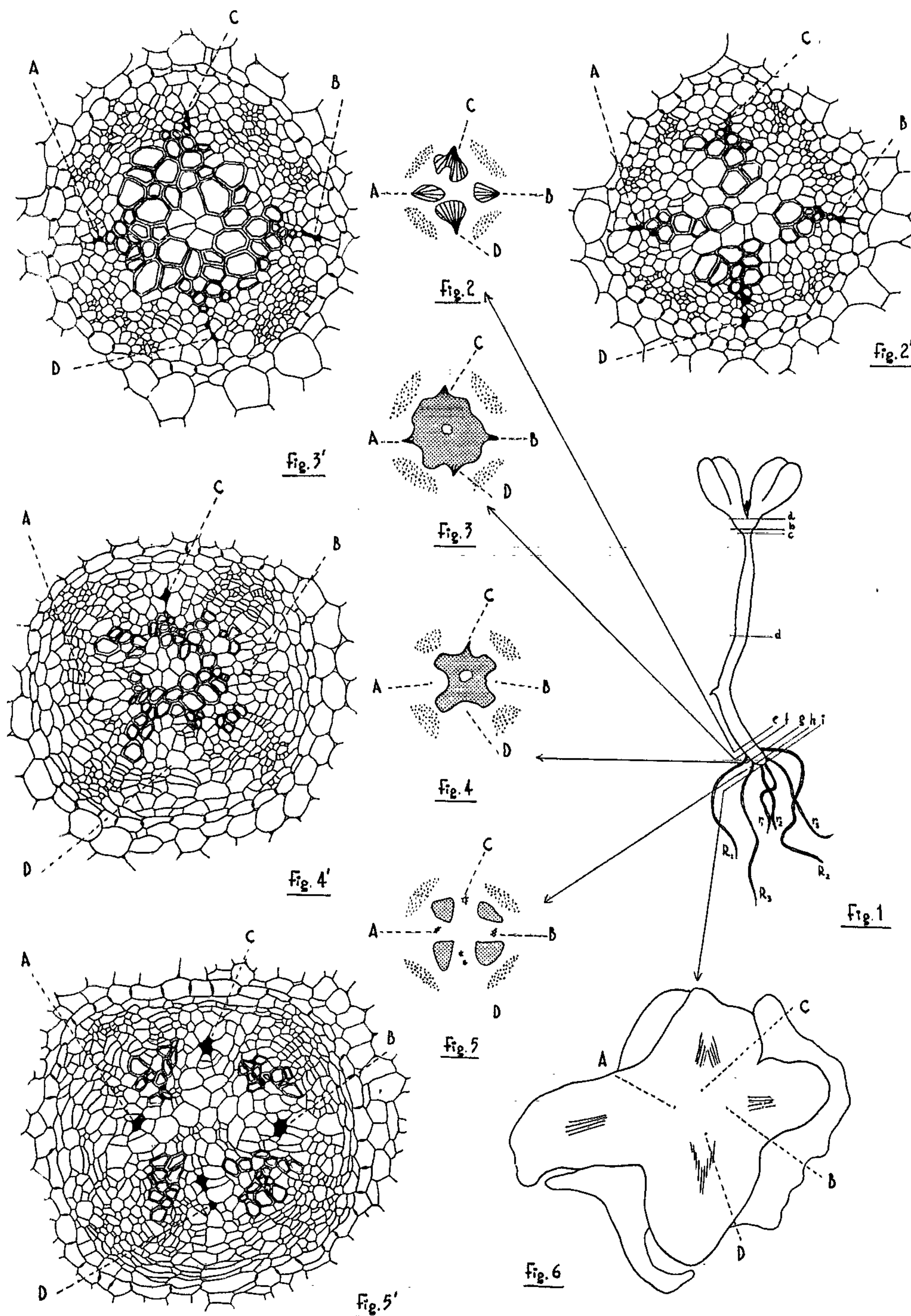


Fig. 1. — La plantule : r_1, r_2, r_3, trois radicelles du collet, la quatrième a été sectionnée; R_1, R_2, R_3, trois racines adventives. — Fig. 2, 3, 4, 5 et 6 : Schémas relatifs aux niveaux *e*, *f*, *g*, *h* et *i*. — Fig. 2', 3', 4', 5' : Dessins de détail correspondant respectivement aux schémas 2, 3, 4 et 5.

[Bouvrain ([2])]; en plus, dans le cas des *Impatiens*, la vascularisation indirecte des quatre radicelles typiques, pratiquement simultanées, intervient encore pour accroître le nombre des vaisseaux. Mais normalement les quatre phases alternes restent discernables et alimentent les quatre radicelles.

Le collet correspond au niveau *i* (*fig.* 6, environ 160 µ plus bas que le niveau *h*), ultime coupe faite dans la portion terminale de cette plantule, *dont la racine principale manque complètement*, au-dessous du verticille. Les quatre radicelles, coupées ici longitudinalement, mais non toutes axialement, présentent chacune le raccord très évasé, très « indirect », que la figure 6 permet d'observer pour C, et surtout pour D; le raccord direct est rendu impossible par la résorption pratiquement totale, à ce niveau, des quatre phases alternes de l'axe principal. L'établissement *accidentel* d'une structure « tige », localement, à la base de l'hypocotyle de cette plantule très peu accélérée détermine le raccord des radicelles à devenir ce qu'il est obligatoirement en face des convergents des plantules très accélérées, comme celles de *Phaseolus*, *Acer*, *Cucurbita* ou *Ricinus*, par exemple [S. Rivière ([7])], ou des convergents radiculaires présentant leur forme évoluée tels ceux d'*Helianthus* [Bouvrain ([2])].

Des phénomènes d'accélération locale de l'appareil conducteur ont déjà été décrits. M. Fourcroy ([6]) récolte par hasard une germination anormale de Fève, dans laquelle la racine traumatisée a réalisé une structure « tige » à 8 cm *au-dessous du collet*, et sur quelques millimètres seulement, entre deux structures « racine ». Préalablement, Dauphiné ([5]) avait provoqué expérimentalement une accélération du développement de l'appareil conducteur d'une racine de *Lupin* en sectionnant son point végétatif.

Nous pensons qu'ici, le seul fait de la disparition de la racine principale a entraîné, dans la partie inférieure de l'axe hypocotylé, un traumatisme tel qu'il a abouti à la disparition complète des phases alternes et à l'établissement de la structure superposée typique d'une tige. La localisation des traces de lignine marquant l'emplacement des phases alternes nous autorise à penser que la racine principale a disparu très tôt, alors que les toutes premières trachéides alternes fonctionnaient seules.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) J. Berthelot, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 108, 1961, p. 217.
([2]) G. Bouvrain, *Thèse*, Sc. Nat., Paris, 1941.
([3]) C. Brunotte, *Thèse*, Sc. Nat., Paris, 1900.
([4]) G. Chauveaud, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 9e série, 13, 1911, p. 113.
([5]) A. Dauphiné, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 334.
([6]) M. Fourcroy, *Thèse*, Sc. Nat., Paris, 1937; *Ann. Sc. Nat.*, 10e série, 20, 1938, p. 1.
([7]) S. Rivière, *Diplôme d'Études supérieures ès sciences*, Paris; *Revue générale de Botanique*, no 746, 1939.
([8]) A. Tronchet, *Thèse*, Doct., Lyon et *Arch. Bot.*, 4, Mémoire I, 1930.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Section C, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des acides organiques non volatils de* Suæda macrocarpa *Moq. Les jeunes plantules.* Note (*) de

M. **Marcel Briens** et Mlle **Marie Goas**, transmise par M. Roger Gautheret.

L' « acidité organique » des jeunes plantules de *Suæda macrocarpa* est relativement faible par rapport à l' « acidité totale ». Huit acides organiques non volatils sont mis en évidence et dosés. Parmi ceux-ci, l'acide oxalique existe en quantité nettement plus importante, puis viennent en ordre décroissant les acides malique, citrique, succinique, quinique-shikimique, malonique, fumarique, pyrrolidone-carboxylique.

Suæda macrocarpa Moq. est une variété morphologique et écologique de *Suæda maritima* Dum. ([1]). Cette plante vit sur les vases salées du bas-schorre, et se trouve recouverte à chaque marée de vive-eau.

Nous nous proposons d'étudier la composition et la teneur en acides organiques non volatils de cette Chénopodiacée aux premiers stades de son développement.

Récolte et échantillonnage. — La récolte a été effectuée dans une station bien délimitée, le long de l'estuaire du Frémur, près du village de Lancieux. A cet endroit, *Suæda macrocarpa* pousse en compagnie d'*Obione portulacoides* Moq. et forme le long des marigots une population dense, parfaitement homogène. Les plantes sont prélevées au hasard dans cette station.

Les trois stades de développement retenus pour l'analyse sont les suivants :

— Stade I : Germinations présentant deux cotylédons bien dressés, sans bourgeon terminal visible.

— Stade II : Plantules à deux cotylédons, avec un bouquet de feuilles terminal et, au plus, un entrenœud développé.

— Stade III : Plantules à deux cotylédons, avec trois entrenœuds déboîtés.

Seule la partie aérienne est retenue.

Techniques utilisées. — Après un lavage soigné, les échantillons sont rapidement séchés sur papier filtre. Les acides organiques stables sont extraits selon les méthodes indiquées par Roux et Lesaint ([2]) :

— fixation du matériel à l'état frais, par l'éthanol bouillant;

— extraction par l'alcool à 60° à froid;

— épuisement par l'eau froide, en présence de résine cationique Dowex 50;

— purification sur résines échangeuses d'ions (permutite 50 puis amberlite I. R. A. 400).

Ces procédés donnent pleine satisfaction en ce qui concerne les acides organiques non volatils.

Ces acides sont déterminés par chromatographie en deux dimensions sur papier [3], puis dosés dans une partie aliquote de l'extrait après fractionnement, d'une part sur gel de silice [4], d'autre part sur résine Dowex 1 [5].

Résultats. — L'analyse par chromatographie sur papier révèle la présence, dans les extraits réalisés, de huit acides carboxyliques. L'analyse quantitative montre que les acides oxalique, citrique, malique et succinique se présentent en quantités relativement importantes, alors que les acides fumarique, malonique, pyrrolidone-carboxylique et les acides du groupe quinique-shikimique se trouvent en proportions nettement plus faibles.

Le tableau I réunit les résultats pour les trois stades de développement retenus (les acides sont rangés dans leur ordre d'élution sur gel de silice).

TABLEAU I.

Acides organiques de Suæda macrocarpa *en milliéquivalents pour* 100 g *de matière sèche.*

	Stades		
	I.	II.	III.
Poids sec en % du poids frais	7,2	8,6	8,8
Acidité totale	629,0	816,7	779,8
» organique	64,5	121,5	158,7
Acide fumarique	0,45	0,48	1,09
» succinique	3,07	1,60	2,71
» malonique	1,23	0,88	0,52
» pyrrolidone-carboxylique	0,40	0,53	0,44
» oxalique	44,79	85,05	122,97
» malique	2,56	6,65	12,30
» citrique	7,25	6,01	12,27
» quinique + shikimique	1,94	2,25	1,91

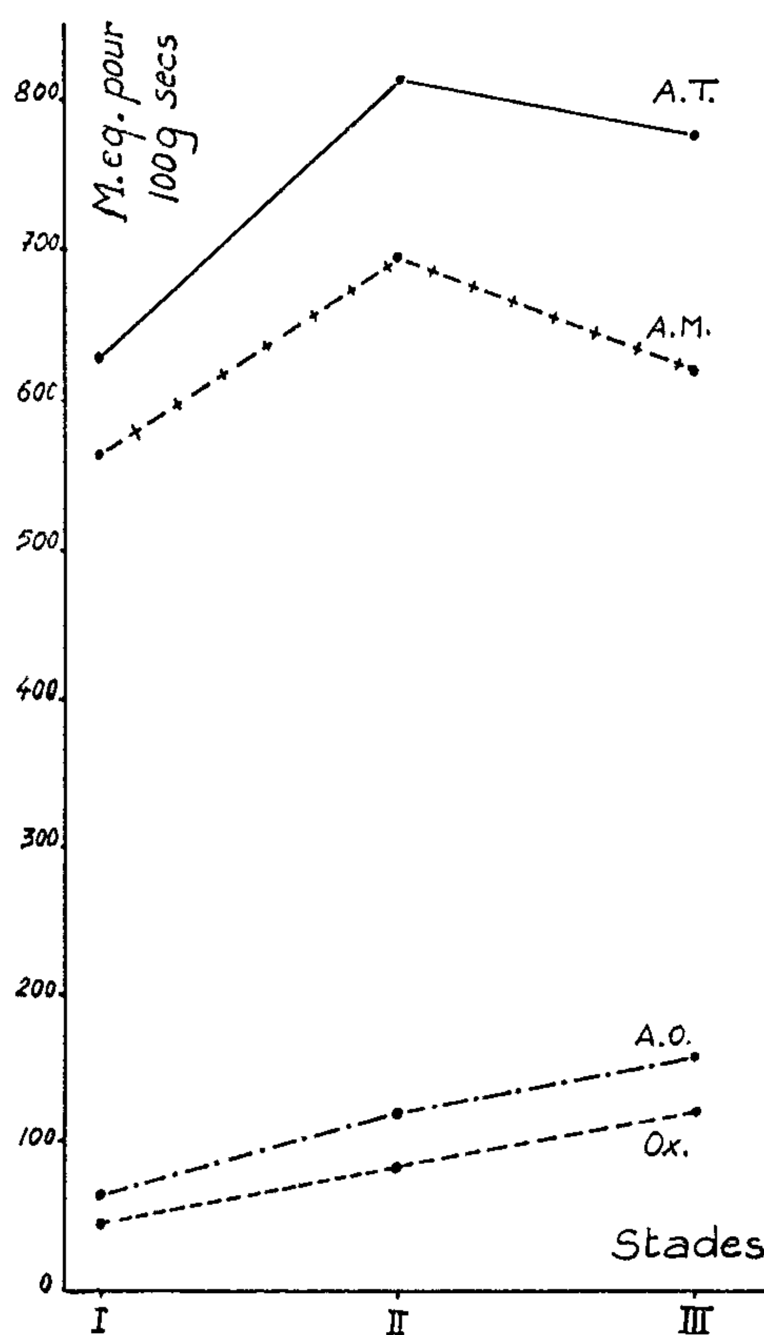
D'une façon générale, les extraits contiennent une acidité totale très élevée : ainsi au premier stade étudié on trouve 629 méquiv pour 100 g de matière sèche; par contre, l'acidité organique est relativement faible (10 % de l'acidité totale). Si l'on exprime l'acidité par rapport à 100 g de plantes fraîches, on trouve 45,1 méquiv d'acidité totale contre 4,6 méquiv seulement d'acides organiques. La plus grande partie de l'acidité semble liée à la présence des ions « chlorure » et des ions « sulfate ».

Parmi les acides organiques, l'acide oxalique est particulièrement important. Il représente à lui seul 72 % de l'acidité organique; au stade II, il atteint même 82 %.

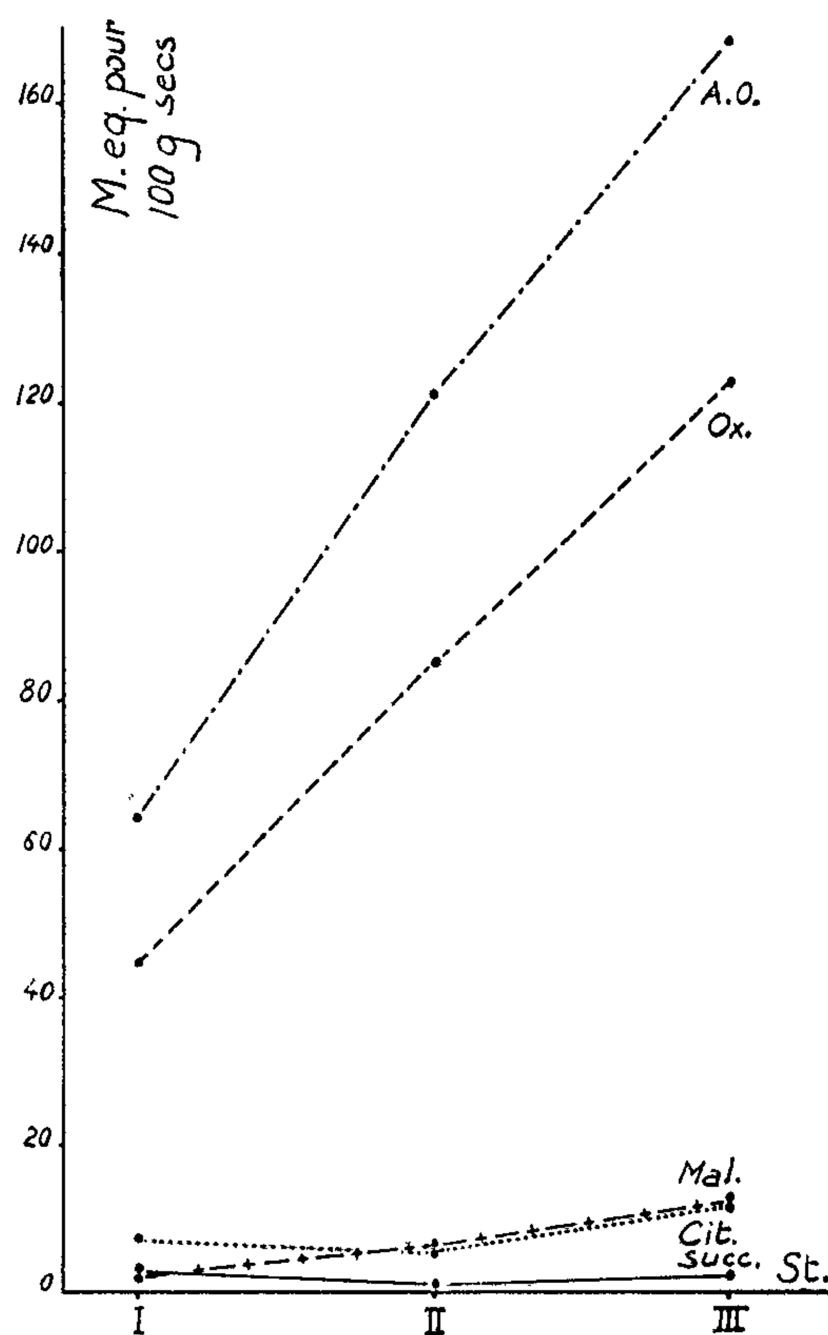
Les résultats obtenus pour les plantules plus âgées mettent en évidence l'évolution de l'acidité au cours des premiers stades de développement. L'acidité totale de 100 g de matière sèche varie d'un stade à l'autre (de 629 méquiv au stade I, elle passe à 817 méquiv au stade II, puis

à 780 méquiv au stade III). Ces variations reflètent celles de l'acidité « minérale » (564, 695 puis 621 méquiv).

Par contre l'acidité organique croît régulièrement avec l'âge de la plante (graphique 2). Cette augmentation est due essentiellement à une accumulation d'oxalate (44,8 méquiv pour 100 g sec au stade I, 85,0 méquiv au stade II, 123,0 méquiv au stade III) mais aussi à une synthèse active des acides malique et citrique. Les quantités des autres acides présents varient peu.



Graphique I.-



Graphique II.-

A. T., acidité totale; A. M., acidité minérale; A. O., acidité organique; Ox., acide oxalique; Mal., acide malique; Cit., acide citrique; Succ., acide succinique.

De l'étude des « acides » des jeunes plantules de *Suæda macrocarpa* il ressort que l'acidité organique est très faible par rapport à l'acidité totale et que l'acide oxalique est l'acide prépondérant. L'anion oxalique pourrait intervenir dans la balance des ions comme chez *Atriplex* (6). On peut se demander si le déséquilibre observé est dû, tout au moins en partie, aux conditions spéciales de vie de la plante. En effet, Binet (7) et Binet et Boucaud (8) ont montré que *Suæda macrocarpa*, halophyte obligatoire, ne peut se développer correctement qu'en présence d'une quantité importante de chlorure.

Toutefois, il faut signaler que chez les Chénopodiacées il existe d'autres espèces particulièrement riches en oxalates : 2,5 à 3,75 g d'oxalate pour 100 g sec de feuilles de *Beta vulgaris*, soit 50 à 80 méquiv (⁹), 6,8 à 8,5 g d'acide oxalique pour 100 g sec d'épinard, soit 150 à 200 méquiv (¹⁰).

Il serait intéressant de se rendre compte si le déséquilibre anionique constaté durant les premiers stades s'accentue ou s'atténue au cours du développement ultérieur. Dans ce but, nous nous proposons de suivre, jusqu'à la fructification, l'évolution des acides organiques dans les différents organes de la plante.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) BINET, *Bull. Soc. Bot., Fr.*, 107, 1960, p. 159-162.
(2) ROUX et LESAINT, *Ann. Physiol. vég.*, 1959, p. 83-91.
(3) CHEFTEL, MUNIER et MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 380-387.
(4) BOVÉ et RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376-381.
(5) FAUCONNEAU, *Ann. physiol. vég.*, 1, 1958, p. 1-14.
(6) OSMOND, *Nature*, Grande-Bretagne, 198, n° 4879, 1963, p. 503-504.
(7) BINET, *Bull. Soc. linn. Norm.*, 107 S., 1, 1960, p. 28.
(8) BINET et BOUCAUD, *Ann. Sci. nat. Bot. Biol. vég., Fr.*, 2, 1962, p. 635-652.
(9) BAKER et EDEN, *J. Agr. Sc.*, 44, 1954, p. 394-399.
(10) VILMORIN et BILQUEZ, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 43, n° 9, 1957, p. 497-499.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*

PROTISTOLOGIE. — *Infestations expérimentales de* Locusta migratoria *L.* (*Insecte, Orthoptère*) *par* Gregarina garnhami *Canning* (*Sporozoaire, Grégarinomorphe*) *: relation entre le cycle de l'hôte et celui du parasite.* Note (*) de M. **Jean-Claude Corbel**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement post-embryonnaire de *Locusta migratoria* L. comprend cinq stades larvaires et l'imago. La mue imaginale est atteinte 40 jours environ après l'éclosion, à une température de 25°C. Cet Insecte héberge souvent une Grégarine intestinale, *Gregarina garnhami* Canning. Il est possible, au laboratoire, d'obtenir des infestations intenses de plusieurs centaines de Grégarines par Insecte.

Des *Locusta* placées après éclosion pendant 48 h en présence de spores de la Grégarine sont ensuite isolées, à 25°C. Leurs excréments sont régulièrement examinés pour suivre le déroulement du cycle du parasite (*fig.* 1).

Les premiers kystes sont expulsés 9 jours après la fin de l'infestation expérimentale. Ces kystes, placés en chambre humide, sporulent au bout de 48 h. Le cycle complet de la Grégarine dure donc de 11 à 13 jours à 25°C.

Le nombre de kystes émis reste très faible jusqu'au 4ᵉ stade larvaire. A ce stade, une faible proportion des hôtes expulsent jusqu'à 100 kystes par 48 h.

Au 5ᵉ stade larvaire, la plupart des *Locusta* expulsent de très nombreux kystes, en particulier dans les 4 jours précédant la mue imaginale. Le maximum observé a été de 350 kystes en 48 h, la moyenne étant d'environ 100 par individu. Cette expulsion massive cesse avec la mue imaginale. Au cours de la vie de l'adulte, le nombre des kystes émis atteint rarement une dizaine par individu-hôte et par 48 h.

Si l'infestation initiale est prolongée pendant 10 ou 20 jours, les mêmes faits sont observables (*fig.* 1). Peu de kystes apparaissent avec le 5ᵉ stade larvaire, exception faite d'émissions massives isolées au cours du 4ᵉ stade. Pendant le 5ᵉ stade, on observe le même enkystement massif que précédemment. Les nombres obtenus sont plus élevés en raison du plus grand nombre de spores ingérées par les hôtes.

Des Insectes ayant vécu jusqu'à la mue imaginale en présence de spores ne montrent pas, par la suite, d'émissions massives de kystes comparables à celles des larves du 5ᵉ stade (*fig.* 1).

L'ablation des glandes ventrales de *Locusta* au 3ᵉ ou 4ᵉ jour du 5ᵉ stade, prolonge la durée de ce stade et peut parfois supprimer la mue imaginale [1]. Lorsque l'opération entraîne une prolongation notable de la durée du stade (7 à 9 jours), l'expulsion massive des kystes est retardée de plusieurs jours par rapport à celle qui affecte les témoins (*fig.* 2). Lorsque la mue imaginale est supprimée [larves « permanentes » au sens de Strich-Halbwachs [1]] il n'y a pas d'expulsion massive de kystes par les Insectes.

Des ablations de glandes ventrales à des larves du 4e stade, ne nous ont pas permis d'obtenir de larves « permanentes », mais seulement des larves à stade prolongé. Dans ce cas, les insectes opérés expulsent leurs kystes avec un retard de plusieurs jours sur les témoins. Peu de kystes sont émis au cours du stade suivant, parfois aucun.

Des corrélations entre le cycle d'un Protozoaire symbiote ou parasite et la vie de l'Invertébré-hôte sont connues, qu'il s'agisse de Protozoaires du tube digestif ou de l'hémocèle [(2), (3)]. La sexualité du Protiste paraît

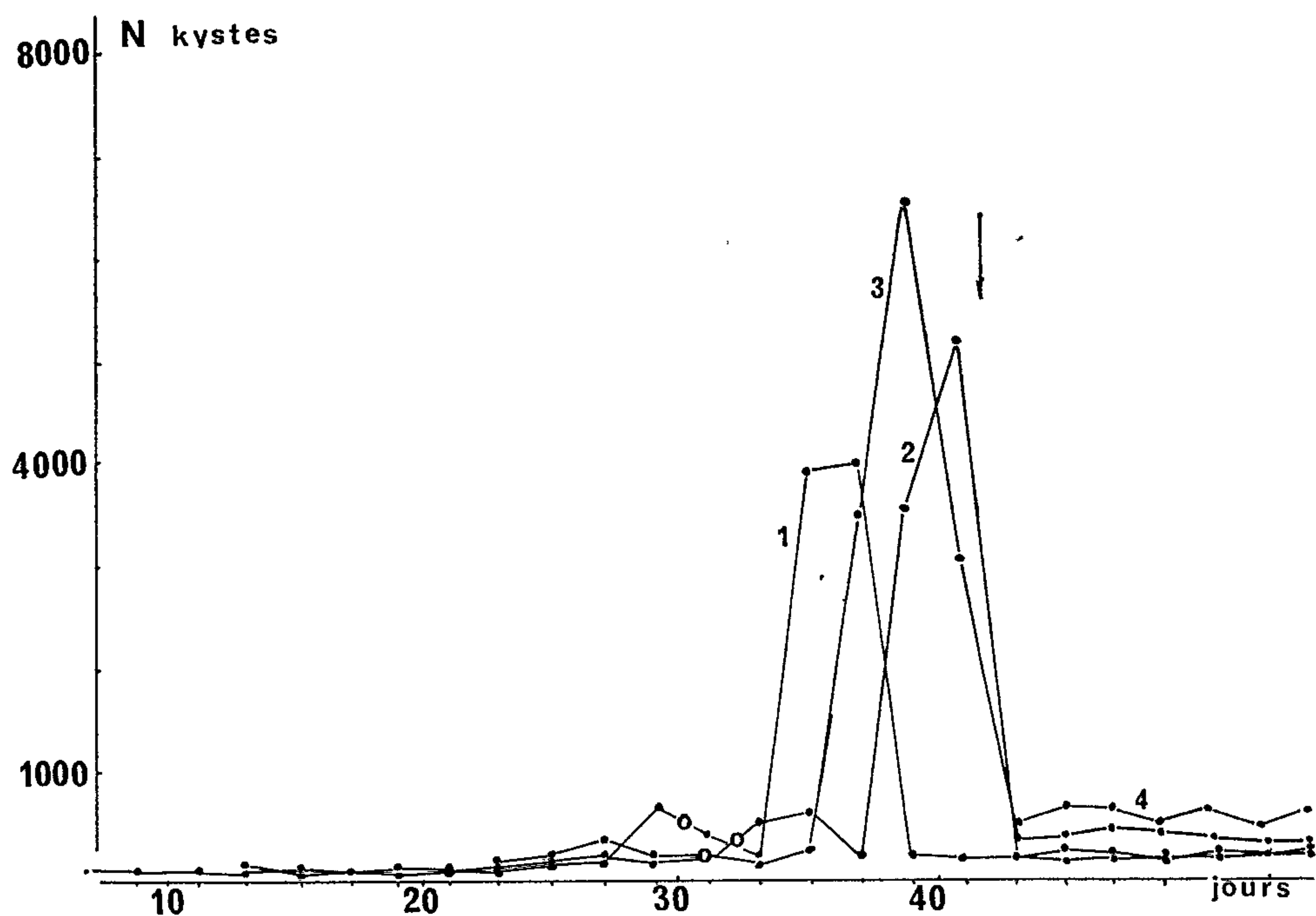


Fig. 1. — Infestations de *Locusta migratoria* par *Gregarina garnhami* depuis l'éclosion et pendant des durées variables.

Courbe 1 : Infestation pendant 2 jours après l'éclosion.
» 2 : » » 10 » » »
» 3 : » » 20 » » »
» 4 : » jusqu'à la mue imaginale.

Chaque échantillon comprend 40 individus.

La flèche indique la dernière mue imaginale dans les échantillons 1, 2 et 3.
O indique l'apparition des premières larves du 5e stade dans les échantillons 1, 2 et 3.

déclenchée par des modifications hormonales se produisant chez l'hôte. Dans le cas étudié, il y a coïncidence entre l'enkystement massif des Grégarines et la préparation des 4e et surtout 5e mues de l'hôte. Il n'est pas possible pour autant d'en conclure à une action directe de l'hormone de mue sur la sexualité du Sporozoaire. D'autres facteurs sont susceptibles de provoquer des enkystements de Grégarines tels le jeûne des hôtes ou l'élévation de la température. La phase sexuée de nombreux Protistes est souvent liée à l'apparition, dans le milieu, de conditions

défavorables à la vie végétative. De telles conditions sont réalisées dans les jours qui précèdent la mue imaginale, l'Insecte cessant alors presque complètement de s'alimenter. Le cycle normal de la Grégarine est alors perturbé et accéléré : le diamètre des kystes émis par les larves du 5e stade varie de 100 à 400 μ. Chez les adultes, par contre, rien ne vient précipiter le cycle du Protiste : les associations présentes dans le tube digestif atteignent des dimensions supérieures à celles des associations vivant dans les larves du 5e stade et le diamètre des kystes émis par les adultes est le plus souvent voisin de 400 μ.

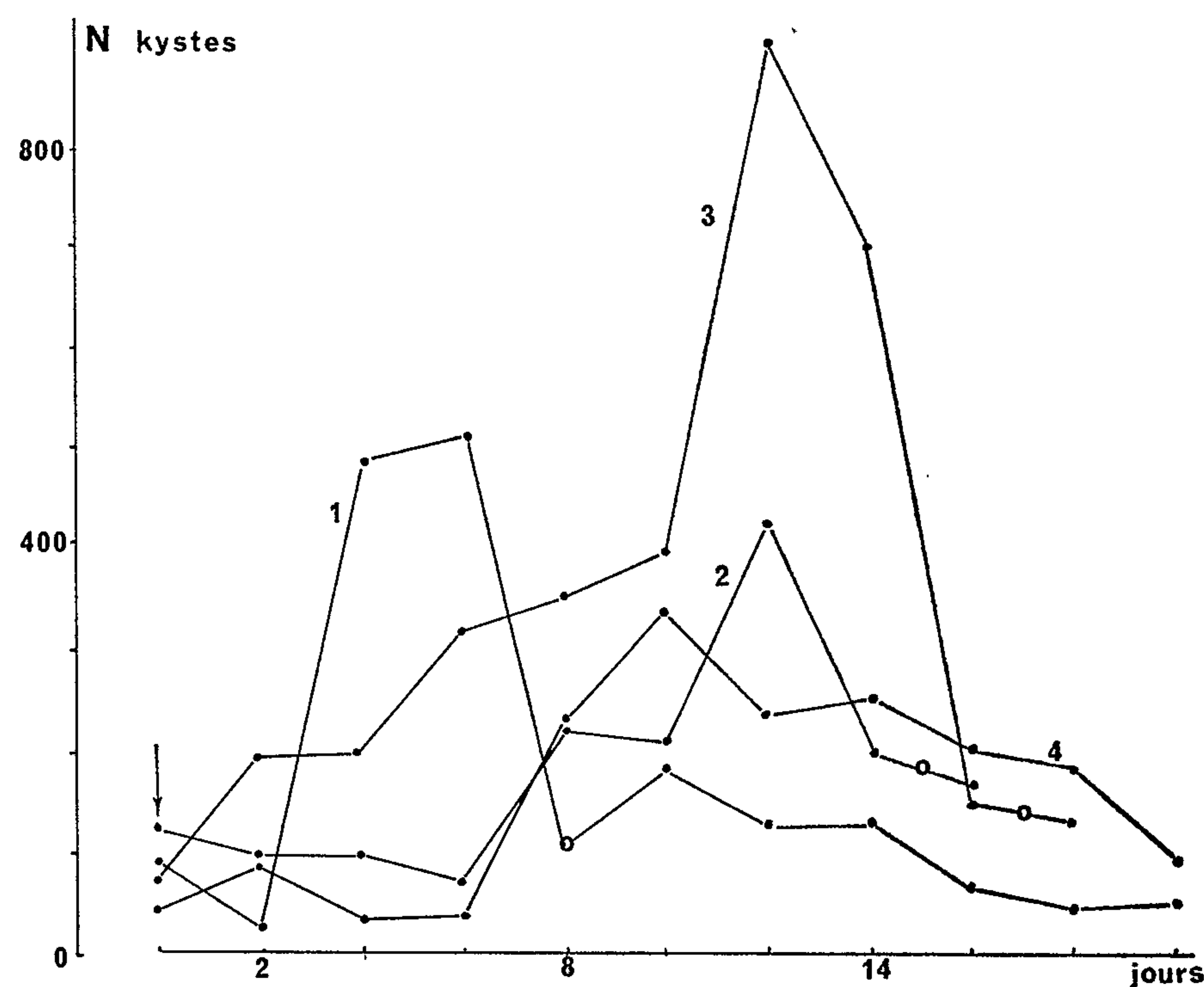


Fig. 2. — Effets de l'ablation des glandes ventrales sur l'enkystement des Grégarines.
Courbe 1 : Témoins (10 individus).
» 2 : Larves à stade 5 prolongé de 7 jours (10 individus).
» 3 : » » » 9 » (12 »).
» 4 : » « permanentes » (7 individus).

45 larves ont été opérées; 29 ont survécu jusqu'à la mue suivante, ou au-delà de 19 jours sans muer. La flèche indique le jour de l'opération. O indique la dernière mue imaginale pour les échantillons 1, 2 et 3.

Pour nous résumer et conclure, nous pouvons dire que :

1° *Gregarina garnhami*, parasite de *Locusta migratoria*, accomplit son cycle en 12 jours environ, à 25°C.

2° De très nombreux enkystements ont lieu au cours du 5e stade larvaire, dans les jours précédant la mue imaginale. Ceci se produit aussi au cours du 4e stade, mais avec une intensité moindre.

3° Lorsque la 4e mue larvaire ou la mue imaginale sont retardées par l'ablation des glandes ventrales, l'enkystement massif des Grégarines est également retardé. Si la mue imaginale est supprimée par l'ablation des glandes ventrales, il n'y a pas d'émission massive de kystes.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) M.-C. Strich-Halbwachs, *Thèse*, Fac. Sc. Strasbourg, Masson, Paris, 1959.
(2) R. L. Cleveland, *J. Protoz.*, U. S. A., 4, 1957, p. 168-175.
(3) E. Vivier, J. Schrevel et E. Henneré, *Arch. Zool. Exp. Gén.* (*Protistologica*), 102, fasc. 2, 1963, p. 231-238.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PARASITOLOGIE. — *Le processus de l'infection par* Bacillus thuringiensis *Berl. d'*Ephestia kühniella *Zell. déclenché par le parasitisme de* Nemeritis canescens *Grav.* (Ichneumonidæ). Note (*) de M. **Edward Kurstak**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous savons depuis les travaux de Vago (1), que dans le déclenchement des maladies des Insectes, l'effet simultané ou successif de plusieurs processus pathologiques ou parasitaires peut jouer un rôle important. En particulier, l'action synergique de blessures cutanées et d'infections cryptogamiques, virales et bactériennes a été montrée.

Les travaux cités décrivent ainsi un complexe pathologique qui se produit lorsqu'une lésion de la cuticule d'un Lépidoptère est suivie d'une infection à *Bacillus thuringiensis* Berl. Un tel mécanisme d'action présente un intérêt accru depuis que cette Bactérie occupe une place prépondérante dans l'organisation de la lutte biologique contre les Insectes.

Les actions combinées de blessures et de *B. thuringiensis* semblent se produire lorsqu'un Hyménoptère parasite, le *Nemeritis canescens* Grav., introduit, avec sa tarière, les spores de cette Bactérie dans le corps de son hôte *Ephestia kühniella* Zell. [Kurstak (2)].

Pour expliquer ces phénomènes, il importait de suivre le déroulement du processus de contamination. Dans ce but, nous avons reproduit le parasitisme de *E. kühniella* par *N. canescens* dans des conditions expérimentales et procédé à l'examen cytologique des tissus de l'hôte à divers moments après la contamination.

La souillure de la tarière du parasite entomophage a été réalisée par une préparation étalon E 61 (3) de *B. thuringiensis* var. *thuringiensis* groupe biochimique I (4). Celle-ci a été mélangée à de la farine à raison de 5 %. En effet, dans des conditions naturelles, la tarière de *N. canescens*, peut s'infecter, non seulement, en parasitant un Insecte malade, mais également au contact de la farine contaminée dans laquelle il cherche son hôte.

Après prélèvements d'hémolymphe, les larves ont été fixées dans les liquides de Carnoy et de Bouin, toutes les heures après l'introduction de la tarière du parasite. Les frottis du sang des larves ont été colorés selon la technique de Pappenheim et les coupes histologiques par l'hémalun-éosine-orange pour l'étude topographique générale, et par la méthode à la brésiléine (5), pour la mise en évidence des corps bactériens.

A 23°C, au bout de 7 à 8 h, après l'action du parasite, l'Insecte commence à se déplacer avec difficulté et se paralyse. Au bout de 14 à 15 h, un relâchement musculaire généralisé se manifeste. L'immobilité totale s'installe et les larves meurent au bout de 19 à 22 h.

Sur les coupes histologiques, on reconnaît l'endroit précis de l'introduction de la tarière; où quelques heures après la ponte du parasite, les tissus lésés se chargent de mélanine.

Au bout de 7 à 8 h, on assiste à une accumulation progressive des hémocytes, autour de la blessure. Cette réaction est comparable, à celle signalée chez les Lépidoptères par Vago [1] et par Heitor [6], après une blessure hémorragique cutanée expérimentale. Nous n'avons noté cependant que l'accolement de quelques hémocytes contre les tissus lésés au bout de 10 h et ces hémocytes dégénèrent sous l'effet de *B. thuringiensis*, puis la réaction s'arrête.

Parallèlement à ce processus, on observe au bout de 9 à 10 h, la présence de quelques formes végétatives de *B. thuringiensis*, surtout à proximité du passage de la tarière. Quelques cas de phagocytose par les micronucléocytes ont été notés.

Pendant la même période, les examens hématologiques montrent une vacuolisation de plus en plus intense des macro- et des micronucléocytes, symptôme inhabituel au cours des réactions hémocytaires survenant après un traumatisme. Ce phénomène s'intensifie et autour de la 10e-11e heure, après l'infection; le cytoplasme des hémocytes présente une structure spongieuse due à l'abondance des vacuoles. Ces mêmes cellules se trouvent en voie de désintégration vers la 13e heure, alors que la quantité des Bactéries a à peine augmenté dans l'hémolymphe. A partir de la 14e-15e heure, une soudaine multiplication de formes végétatives de *B. thuringiensis* a lieu et une septicémie se généralise en quelques heures : les tissus musculaire, adipeux, la membrane basale et l'hypoderme sont envahis.

A la lumière de ces observations, le phénomène analysé apparaît comme l'enchaînement de plusieurs processus pathologiques dans lequel la réaction hémocytaire déclenchée par la blessure ne peut être efficace d'abord parce que les germes sont introduits profondément dans la cavité viscérale, au-delà de la zone d'accumulation des hémocytes contre la blessure, ensuite parce que les altérations cellulaires dues au développement des Bactéries arrêtent la réaction. L'activité phagocytaire des micronucléocytes, faible au début de la maladie, s'éteint très tôt pour la même raison.

L'introduction de la tarière du parasite se révèle donc être un mode de contamination efficace, même du point de vue cytopathologique, et il est probable que des infections par d'autres germes pathogènes aient lieu, chez les Insectes, par ce moyen.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) C. Vago, *L'enchaînement des maladies chez les Insectes*, Ed. sp. Comm. Ser. Intern., 1956, 184 pages.
(2) E. Kurstak, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 757.
(3) A. Burgerjon, *Ann. Epiph.*, 13, 1962, p. 59.
(4) H. de Barjac et A. Bonnefoi, *Entomophaga*, 7, n° 1, 1962, p. 5.
(5) A. Calmette, A. Boquet, L. Nègre et J. Bretey, *Manuel technique de microbiologie et de sérologie*, Masson et Cie., Paris, 1948, 727 pages.
(6) F. Heitor, *Ann. Epiph.*, 13, n° 3, 1962, p. 179.

(Laboratoire de Cytopathologie, I. N. R. A., Saint-Christol, Gard.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Manifestations cytologiques et comportement des noyaux au cours de la greffe nucléaire chez l'Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de Mlle **Maryvonne Bideau**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de la transplantation d'un noyau blastuléen dans un œuf vierge, préalablement activé, puis irradié aux rayons ultraviolets, le pronucleus femelle est effectivement frappé de dégénérescence et disparaît. Le noyau implanté se divise et assure le développement du germe. Dans un certain nombre de cas, le pronucleus femelle peut survivre. Discussion des modalités du comportement des noyaux.

La transplantation de noyaux réalisée initialement par Briggs et King en 1952 (1) chez un Anoure, *Rana pipiens*, étendue ultérieurement à deux Urodèles, l'Axolotl (2) et le Pleurodèle (3), comporte diverses interventions : activation de l'œuf récepteur, puis suppression de son pronucleus femelle; introduction du noyau blastuléen provenant d'un autre germe, et entraînant un petit volume de cytoplasme. Il est apparu nécessaire, par une étude cytologique, de s'assurer du succès des diverses phases de l'opération. Gurdon chez *Xenopus laevis* (4), Subtelny et Bradt chez *Rana pipiens* (5), ont effectué cette analyse. Nous l'avons entreprise pour le Pleurodèle afin de résoudre deux questions majeures :

Comment évolue le noyau transplanté après son introduction dans l'œuf récepteur ? Quel est le devenir du pronucleus femelle haploïde de l'œuf récepteur, activé puis soumis à un flux de rayons ultraviolets ? Ce dernier point, qui est propre aux Urodèles, est important. Si ce pronucleus n'est pas détruit, comment se comporteront, dans la cellule œuf, les deux noyaux, l'un ($2n$) transplanté, l'autre (n) demeuré actif ?

Dans nos expériences, les œufs récepteurs proviennent de femelles à maturité sexuelle, mais vierges, dont la ponte a été provoquée par injection d'hormones gonadotropes hypophysaires. Les œufs, dégangués, sont activés par la décharge d'un condensateur (6) puis, dans un second temps, exposés, par leur pôle animal, à un flux de rayons ultraviolets. On admettait, sous bénéfice de vérification, que le pronucleus femelle était détruit, ce qui revenait à pratiquer une énucléation. Cette technique est différente de celle utilisée pour les Anoures où, selon la méthode de Porter (7), l'œuf est effectivement énucléé.

Les noyaux devant être transplantés proviennent des blastomères végétatifs d'une blastula. Le germe utilisé est traité par une solution de Holtfreter contenant du versène. Les cellules, une fois dissociées, se brisent au moment de l'aspiration dans la pipette; ainsi un petit volume de cytoplasme passe avec le noyau au cours de l'opération, ce noyau demeurant intact.

88 opérations ont été faites. Les œufs opérés sont placés dans l'eau d'un cristallisoir à 18°, puis fixés au Zenker acétique, à des intervalles

de temps de 15 à 30 mn entre le moment de la transplantation (temps 0) et les premiers stades de la segmentation. L'inclusion est faite à 48°. Les coupes sont effectuées à 7,5 μ. Les procédés de coloration utilisés sont la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck et la coloration à l'hémalun-éosine (5 mn dans l'hémalun, 2 s dans l'éosine).

Les observations suivantes ont été faites :

Au temps 10 mn, on peut observer le noyau transplanté, immédiatement sous la couche pigmentée de l'œuf, les injections étant pour la plupart effectuées juste sous celle-ci.

Du temps 10 mn, au temps 45 mn, ce noyau migre en profondeur sans jamais rejoindre le pronucleus femelle. Sa taille est de l'ordre de 15 à 18 μ. Il est entouré de grosses plaquettes vitellines, provenant du blastomère végétatif de la blastula donneuse et marquant le cytoplasme étranger introduit au cours de l'injection, ce qui permet de le distinguer très clairement du noyau femelle. On peut ainsi constater que ce volume de cytoplasme étranger est minime (*fig.* 1 et 2).

Le pronucleus femelle (*fig.* 1 et 5), issu de la seconde division de maturation provoquée par le choc électrique, puis irradié, a un diamètre variant de 20 à 35 μ, diamètre supérieur à celui d'un pronucleus normal. Il est situé plus ou moins loin de la périphérie de l'œuf, selon le temps qui sépare l'instant de la fixation de celui de l'activation. Ce pronucleus a conservé apparemment un aspect morphologique normal. Cependant son inactivation par les rayons ultraviolets, est mise en évidence sur des coupes colorées par la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck. Le réseau chromatique qui, sur des œufs activés non énucléées, est coloré en rouge par le réactif de Schiff, n'apparaît plus sur ces coupes. Le noyau, encore présent, est cependant frappé de dégénérescence.

45 mn après l'expérience, un aster se différencie près du noyau transplanté (*fig.* 2). Du temps 1 h au temps 1 h 30 mn, cet aster se divise donnant naissance à deux asters fils. Un amphiaster se constitue.

A partir du temps 2 h, commence la division du noyau blastuléen. Un fuseau, sur lequel se dispose ce noyau, apparaît entre les deux

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — État de l'œuf, 45 mn après transplantation d'un noyau blastuléen. Les deux flèches indiquent le noyau transplanté (*à droite*) et le pronucleus femelle (*à gauche*).

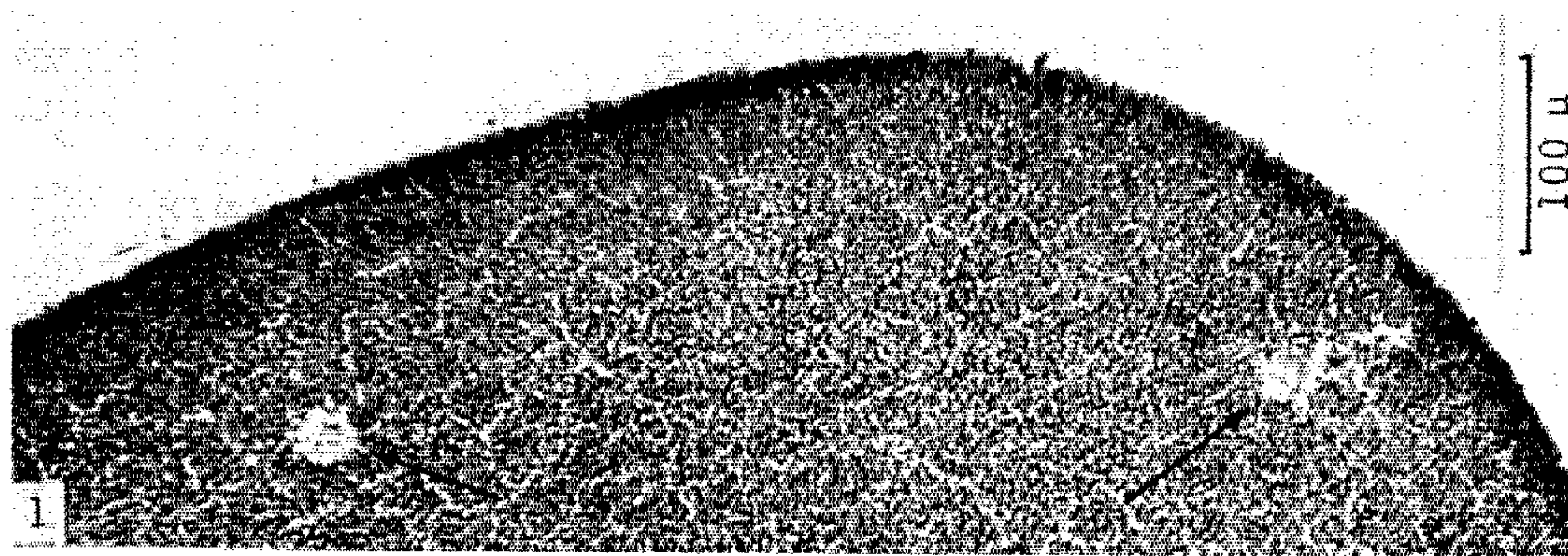
Fig. 2. — Détail de la figure 1 : le noyau transplanté provient d'un blastomère végétatif à grosses plaquettes vitellines. Celles-ci (indiquées par des flèches) sont visibles autour du noyau et matérialisent le petit volume de cytoplasme injecté.

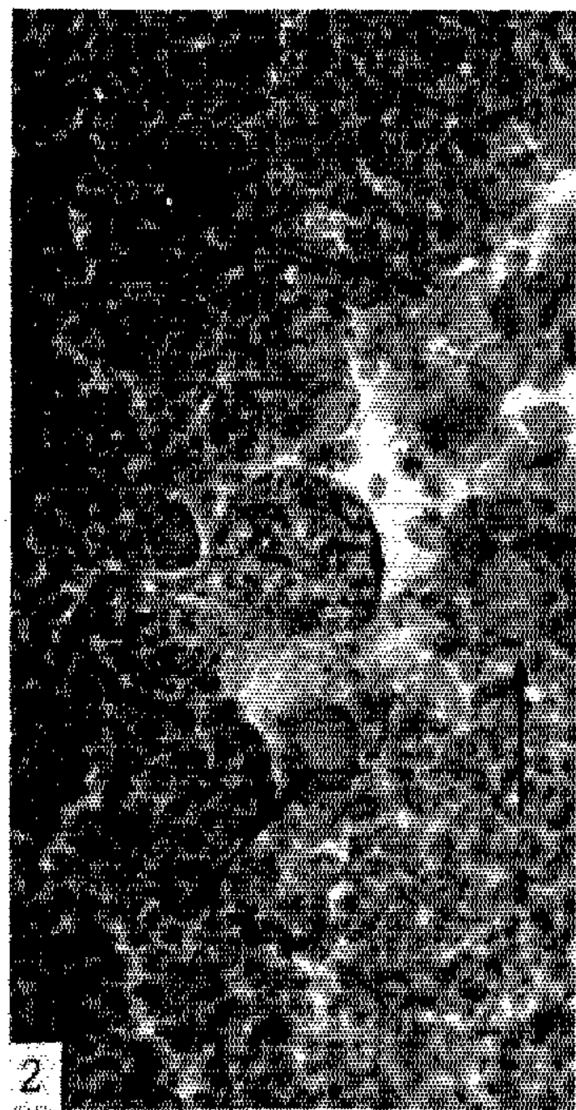
Fig. 3. — Prophase de la première cinèse du noyau transplanté.

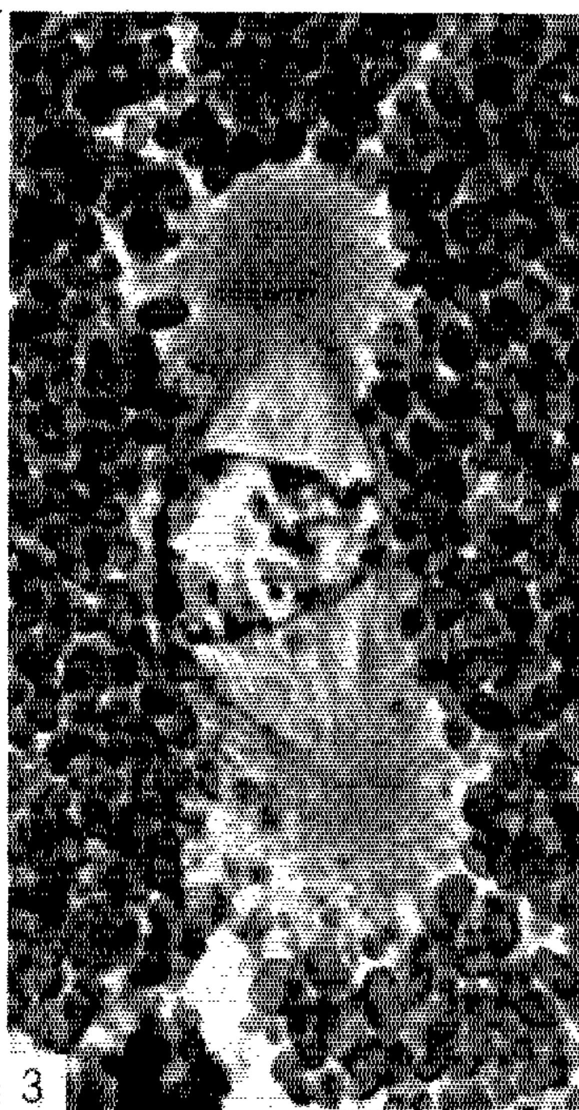
Fig. 4. — Métaphase de la première cinèse du noyau transplanté.

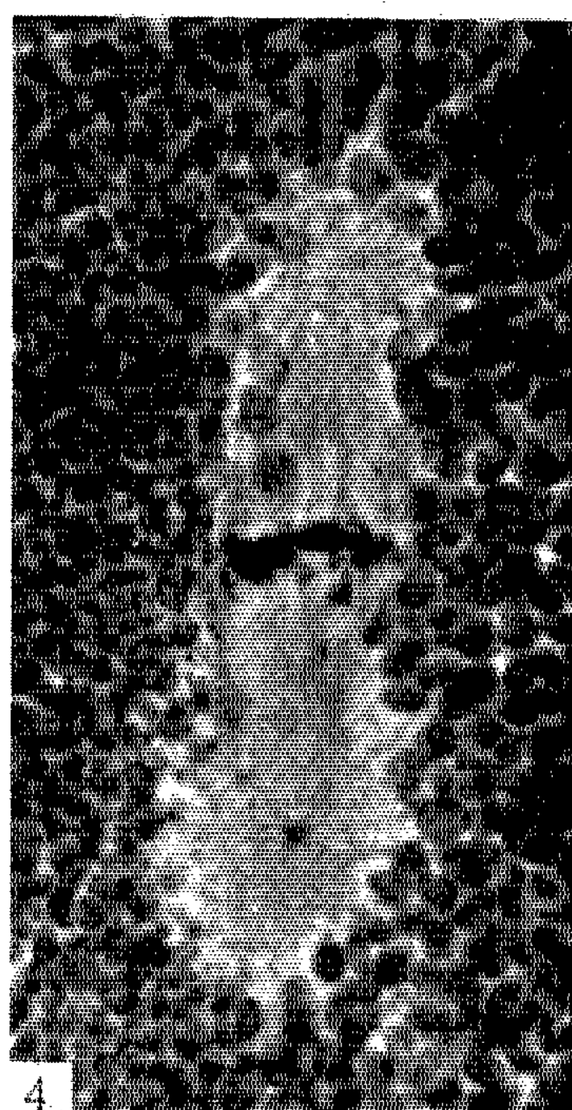
Fig. 5. — Détail de la figure 1 : le pronucleus femelle 2 h 30 mn après l'irradiation. Début de gonflement.

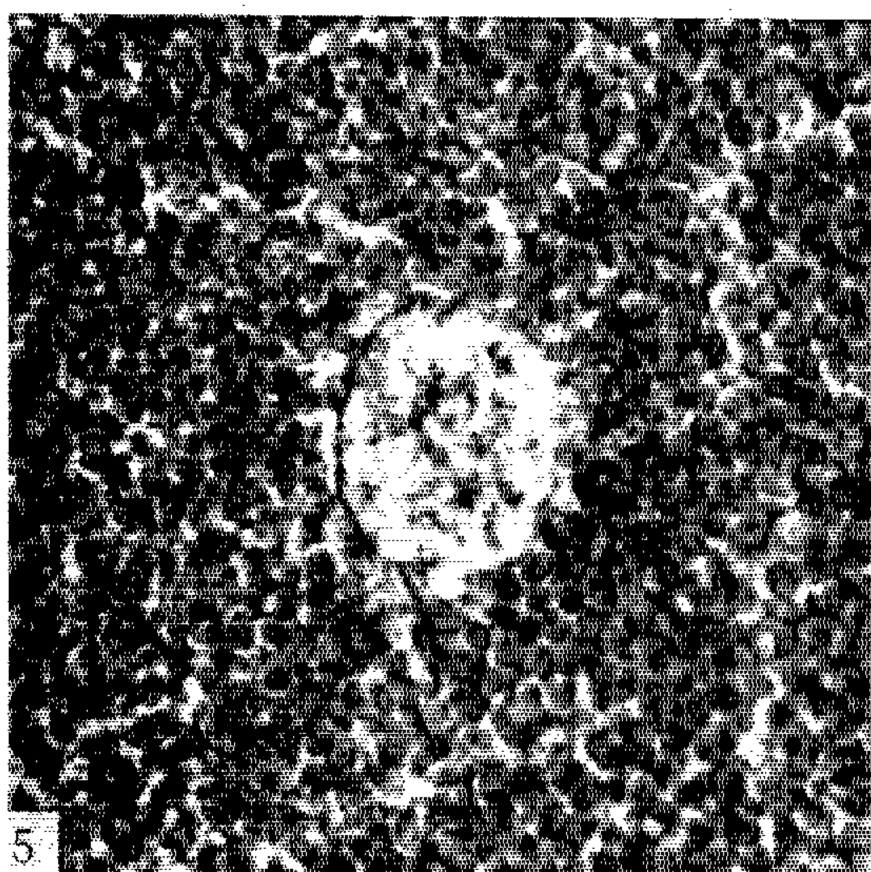
Fig. 6. — Dégénérescence du pronucleus femelle 4 h 25 mn après l'irradiation.

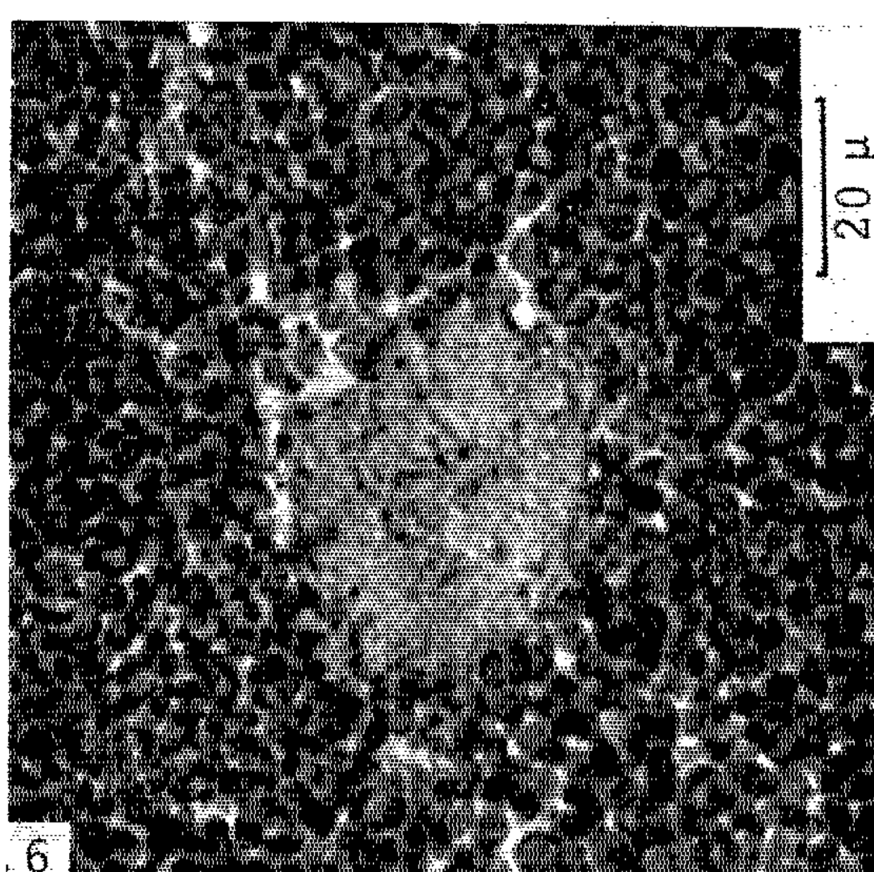

100 µ
1


2


3


4


5


20 µ
6

asters (*fig.* 3). Les chromosomes s'individualisent et participent aux différentes phases de la première mitose de segmentation (*fig.* 4).

Pendant ce temps la dégénérescence du pronucleus femelle s'accentue. Il migre au pôle végétatif; ses contours deviennent irréguliers; son diamètre augmente dans des proportions considérables et peut atteindre 45 μ. On ne distingue plus aucune structure à l'intérieur de ce noyau qui se colore uniformément (*fig.* 6). Parfois il disparaît totalement.

Le noyau diploïde, transplanté dans le cytoplasme étranger de l'œuf récepteur, poursuit, à quelques exceptions près, le cycle amorcé dans son cytoplasme d'origine. Un embryon tout à fait normal et viable se développera.

Ces résultats ont été observés sur des œufs qui ont été opérés entre 2 h et 2 h 30 mn après avoir été activés, puis énucléés. Les noyaux implantés étaient issus de la même blastula. On sait qu'à ce stade les divisions des noyaux ne sont plus synchrones. Tous les noyaux ne sont donc pas au même stade du cycle mitotique, et lorsqu'on prélève, pour le transplanter, un noyau, on ignore à quelle phase de ce cycle il se trouve. La question se pose donc de savoir si certaines phases sont plus favorables que d'autres. Cette remarque expliquerait que de faibles variations chronologiques sont observées dans l'évolution du noyau blastuléen et que parfois, après transplantation, certains noyaux dégénèrent. C'est peut-être dans ces conditions que des remaniements chromosomiques (délétions, translocations) sont produits ([8]). L'observation de germes tétraploïdes signalés ([8]) peut correspondre à la greffe d'un noyau (2 n) implanté au terme d'une mitose (anaphase, télophase), lorsque la figure mitotique comporte 4 n chromosomes, avant toute plasmodiérèse.

Des coupes, faites dans des œufs témoins, seulement activés et irradiés, mais n'ayant pas reçu de noyau implanté, montrent que le pronucleus femelle évolue exactement de la même manière qu'après introduction d'un noyau étranger.

L'irradiation n'est pas toujours efficace. Sur 88 œufs activés et irradiés, transplantés ou non, 7 n'ont pas été inactivés par le flux de rayons ultraviolets et effectuent une amorce de mitose avec cycle monastérien. Le pronucleus femelle conserve alors ses potentialités mitotiques. Ceci expliquerait le fait que, lors de certaines expériences de transplantation de noyaux ([8]), il participe, par sommation, à la constitution du noyau réorganisé dans le germe récepteur. Ceci signifie que la garniture (n) du pronucleus femelle non altéré, copule avec le lot (2 n) du noyau blastuléen greffé. C'est une voie permettant d'obtenir, par greffes successives, une polyploïdie de degré croissant.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) R. Briggs et T. J. King, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 455-463.

(2) J. Signoret, R. Briggs et R. R. Humphrey, *Develop. Biol.*, 4, 1962, p. 134-164.

(3) J. SIGNORET et B. PICHERAL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1150.
(4) J. B. GURDON, *Quart. J. micr. Sc.*, 101, 1960, p. 299-311.
(5) S. SUBTELNY et C. BRADT, *J. Morph.*, 112, 1963, p. 45-60.
(6) J. SIGNORET et J. FAGNIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4079.
(7) K. R. PORTER, *Biol. Bull.*, 77, 1939, p. 233-257.
(8) L. GALLIEN, B. PICHERAL et J. C. LACROIX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2232.

(*Laboratoire d'Embryologie*
de la Faculté des Sciences de Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouveaux exemples d'hybridation intergénérique létale chez les* Salamandridæ (*Amphibiens Urodèles*). Note (*) de MM. **Jean-Claude Beetschen** et **Vincent Ferrier**, transmise par M. Albert Vandel.

Des œufs de *Pleurodeles* ont été inséminés avec des spermatozoïdes de *Salamandra*, *Triturus* ou *Euproctus*. Les germes obtenus sont tous létaux, mais la gravité des anomalies varie selon le croisement considéré.

L'hybridation interspécifique chez les Urodèles du genre *Triturus* a donné lieu depuis longtemps à de nombreux travaux qui ont établi la viabilité de plusieurs types d'hybrides, même si leur morphologie et leur différenciation sexuelle présentent ultérieurement des anomalies. Au contraire, des œufs de *Triturus* fécondés par du sperme de *Salamandra* ne se sont pas développés au-delà du stade de la blastula avancée ou de la très jeune gastrula [(1), (2)]. Cependant, des greffons prélevés sur ces blastulas létales et transplantés sur des germes normaux de *Triturus* ont pu survivre assez longtemps pour se différencier, bien que des nécroses aient éliminé une partie des cellules hybrides [(3), (4)].

D'autre part, très récemment, Brandom (5) a signalé brièvement l'existence d'anomalies létales, avec aneuploïdie et polyploïdie, chez des hybrides entre espèces américaines et japonaises de Tritons appartenant aux genres *Triturus*, *Taricha* et *Diemyctilus*, autrefois tous réunis sous le vocable *Triturus*.

Nous avons réalisé des hybridations intergénériques nouvelles en mettant à profit les facilités que donne *Pleurodeles waltlii* Michah. pour ces expériences. Les œufs vierges de cette espèce sont obtenus en grand nombre sans qu'il soit nécessaire de sacrifier les femelles, dont la ponte est provoquée à l'aide d'une injection intramusculaire de 20 U. Févold d'hormone gonadotrope hypophysaire Choay. Les cordons muqueux renfermant les œufs sont recueillis à sec et enduits d'une suspension spermatique plus ou moins concentrée selon les cas, obtenue à partir du contenu des canaux déférents dilacérés dans de l'eau de puits. Ces cordons sont recouverts d'eau et rincés quand apparaissent les points de pénétration des spermatozoïdes dans la calotte pigmentaire des œufs, au bout d'un temps variable selon l'espèce paternelle considérée (5 à 20 mn).

Des fécondations-témoins réalisées avec le sperme de Pleurodèle ont permis d'obtenir des développements tout à fait normaux, mais le pourcentage des œufs inséminés n'atteint pas 100 %.

Le sperme hétérologue provenait des genres et espèces suivants, dont les individus ont été recueillis dans la région toulousaine et les Pyrénées : *Salamandra salamandra* L., *Triturus helveticus* Raz., *T. marmoratus* Latr., *Euproctus asper* Dugès.

Les premiers résultats sont indiqués ci-après :

1° *Pleurodeles* ♀ × *Euproctus asper* ♂. — Le pouvoir fécondant des spermatozoïdes est assez faible, d'après la durée nécessaire à leur pénétration, en petit nombre, même avec du sperme concentré. Cependant l'insémination s'accompagne souvent d'une réaction pigmentaire de l'œuf très accentuée autour des points d'entrée, marqués par des taches très foncées, auréolées, visibles à l'œil nu. La segmentation est d'emblée très irrégulière et donne naissance à de nombreuses blastulas partielles, à blastomères géants renfermant d'énormes noyaux polyploïdes, ou au contraire anucléés. Les germes les plus avancés n'ont pas dépassé le stade de la formation de l'encoche blastoporale. Outre l'hybridation, il apparaît que l'aneuploïdie doit être une cause essentielle du blocage du développement comme pour les hybrides obtenus par Brandom ([5]). Les premières numérations chromosomiques faites indiquent des valeurs hyperhaploïdes, hypo- et hyperdiploïdes. Ceci est dû en premier lieu à des irrégularités de la répartition des chromosomes à la suite de mitoses pluricentriques. Celles-ci proviennent initialement de la division anticipée et anarchique des asters spermatiques, avant même l'amphimixie. L'harmonie entre les rythmes astériens et nucléaires, nécessaire à l'amphimixie et à la segmentation normales ([6]), se trouve alors rompue et la segmentation de l'œuf est anormale dès le premier clivage.

L'étude cytologique des germes létaux a été faite après coloration au vert de méthyle-pyronine. On a ainsi observé des perturbations affectant les acides nucléiques, avec accumulation intranucléaire précoce de RNA. On note en particulier l'existence de noyaux « rouges » et « verts » semblables à ceux qui ont été décrits chez les hybrides létaux d'Anoures [([7]), ([8])], et la présence de mitoses abortives, comme dans l'hybride *Triturus* × *Salamandra* ([2]).

2° *Pleurodeles* ♀ × *Triturus helveticus* ♂. — Le sperme de Triton palmé, comme celui de Triton marbré que nous avons également utilisé, présente *in vitro* vis-à-vis des œufs de Pleurodèle un pouvoir fécondant très élevé, supérieur à celui du sperme de Pleurodèle lui-même.

Les spermatozoïdes criblent les œufs si le sperme n'est pas assez dilué; mais de toute manière leur pénétration est rapidement suivie de réactions pigmentaires très étendues du cortex ovulaire, dont la surface présente dès la première heure un aspect tourmenté très anormal. Beaucoup d'œufs se lysent au cours des premiers clivages, presque toujours très irréguliers. Cependant, un très petit nombre de germes parviennent à gastruler partiellement et les plus avancés ont atteint le stade du blastopore circulaire, avec tendance à l'exogastrulation.

3° *Pleurodeles* ♀ × *Salamandra salamandra* ♂. — Bien qu'actifs, les spermatozoïdes ne produisent pas les violentes réactions lytiques observées dans les deux croisements précédents. La segmentation se déroule de

façon moins anarchique et la gastrulation débute chez un plus grand nombre de germes. Néanmoins des nécroses surviennent, en particulier dans la voûte blastocélienne, comme chez les hybrides d'Anoures ([9]), l'hybride *Triturus* × *Salamandra* ([2]) et les gastrulas aneuploïdes de Pleurodèle décrites antérieurement par l'un de nous ([10]). Pourtant, l'achèvement de la gastrulation et la neurulation sont possibles, jusqu'à la fermeture du tube neural qui marque l'étape la plus avancée obtenue dans nos premières expériences.

Il est vraisemblable que les germes ayant atteint ces stades sont ceux qui ont une formule chromosomique diploïde relativement équilibrée. L'examen des coupes histologiques montre de nombreux noyaux sans anomalies graves comparables à celles des germes appartenant aux autres types de croisements, en dépit de nécroses cellulaires partielles et d'anaphases à chromosomes adhésifs comme celles des blastulas hybrides du croisement *Triturus* × *Salamandra* [([2]), ([4])].

D'autre part, certaines gastrulas moins avancées sont à base haploïde, sans qu'il soit encore possible de préciser leur origine, andro- ou gynogénétique. L'androgenèse haploïde hybride fournirait une explication du blocage plus précoce de leur développement.

Il est évident en tout cas que le croisement *Pleurodeles* ♀ × *Salamandra* ♂ donne des produits moins anormaux que la combinaison *Triturus* ♀ × *Salamandra* ♂ décrite par Baltzer et ses collaborateurs [([1]), ([4])]. Les expériences en cours devront permettre de préciser les potentialités histogénétiques des tissus embryonnaires hybrides.

En résumé, les nouveaux croisements intergénériques que nous avons réalisés chez les Urodèles pourront contribuer à l'étude de certains aspects du problème des relations mutuelles entre noyau et cytoplasme, de l'œuf insegmenté jusqu'à la différenciation cellulaire.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) F. Baltzer, *Rev. Suisse Zool.*, 41, 1934, p. 405.
([2]) W. Schönmann, *Roux'Archiv f. Entw.*, 138, 1938, p. 345.
([3]) H. R. Lüthi, *Roux'Archiv f. Entw.*, 138, 1938, p. 423.
([4]) F. Baltzer, *Symp. Soc. exp. Biol.*, 6, 1952, p. 230.
([5]) W. F. Brandom, *Amer. Zool.*, 2, 1962, p. 97.
([6]) E. Bataillon, *Roux'Archiv f. Entw.*, 115, 1929, p. 771.
([7]) J. Brachet, *Arch. Biol.*, 65, 1954, p. 1.
([8]) J. Brachet, N. Bieliavsky et R. Tencer, *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc.*, 48, 1962, p. 255.
([9]) Tchou-Su, *Arch. Anat. micr.*, 27, 1931, p. 1.
([10]) J.-C. Beetschen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 94, 1960, p. 12.

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse*).

PHYSIOLOGIE. — *Lésions des îlots de Langerhans et troubles de la régulation glycémique provoqués par l'hyperadrénalinémie expérimentale intrapancréatique.* Note (*) de M. **Auguste Loubatières** et Mlle **Marie-Madeleine Mariani**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les auteurs décrivent dans cette Note les lésions profondes des îlots de Langerhans qu'ils ont provoquées en perfusant une solution d'adrénaline dans le sang irriguant le pancréas. Ils ont en outre produit par ce procédé expérimental, des troubles importants de la régulation glycémique.

Dans la présente série d'expériences, nous avons recherché quelle pouvait être l'influence de l'élévation expérimentale du taux de l'adrénaline dans le sang irriguant le pancréas, sur la structure histologique des îlots de Langerhans.

Vingt chiens ou chiennes de 10 à 16 kg ont été anesthésiés à l'aide de mébubarbital intraveineux à la dose de 0,025 g par kilogramme de poids. Ensuite un fin cathéter en polythène a été introduit dans le bout distal de l'artère gastroépiploïque droite et poussé jusque dans l'artère pancréatico-duodénale. C'est par cette voie que de l'adrénaline diluée dans une solution de chlorure de sodium à 9 °/₀₀ a été perfusée à la dose de 0,5 µg/kg/mn, dose qui ne modifie pas la pression artérielle générale de l'animal. La durée de la perfusion a varié suivant les expériences de 2 à 6 h. Cette perfusion a été limitée au territoire irrigué par l'artère pancréatico-duodénale par suppression chirurgicale du « processus uncinatus » pancréatique ainsi que de la portion splénique de la glande. Il demeurait donc dans l'organisme 45 à 50 % du pancréas, quantité largement suffisante pour assurer correctement la régulation glycémique lorsque ce tissu est normal.

Des biopsies pancréatiques effectuées avant le commencement de la perfusion et à intervalles de 2 h pendant cette perfusion et quelquefois au-delà, nous ont permis d'analyser les modifications histologiques présentées par le pancréas après fixation au liquide de Bouin et coloration par diverses méthodes et en particulier par celle d'Heidehain-Azan.

Dans un *premier stade* observable après 2 h de perfusion, les cellules β des îlots de Langerhans situées autour des vaisseaux sont lésées; ces vaisseaux sont dilatés. Les membranes cellulaires de même que les portions de cytoplasme les plus proches des vaisseaux sont profondément altérées. Cependant les noyaux conservent leur aspect normal. On n'observe pratiquement pas de cellules α. Le tissu exocrine ne paraît pas modifié; quelquefois cependant, un léger épanchement interlobulaire apparaît.

Le *second stade* observable après 4 h de perfusion se caractérise par des lésions insulaires plus prononcées. Les cellules β éloignées des vaisseaux

(qui sont toujours dilatés) subissent à leur tour des altérations profondes. Elles perdent pour la plupart leur membrane et une partie de leur cytoplasme. Les îlots de Langerhans contiennent des noyaux entourés d'aires cytoplasmiques de forme irrégulière. Des cellules α sont rarement observées. Dans le tissu exocrine les lobules acineux conservent un aspect normal, bien que dans certains cas ils soient séparés les uns des autres par un léger épanchement. Les cellules épithéliales canaliculaires sont souvent hypertrophiées.

Dans un *troisième stade* qui s'observe chez des animaux qui ont été perfusés pendant au moins 6 h, les lésions insulaires sont considérables. Il est impossible d'individualiser cellules α ou β car leur protoplasme est trop profondément altéré. Les îlots dans leur ensemble ont l'aspect de plasmodes granuleux renfermant seulement quelques noyaux dont la plupart sont pycnotiques. L'îlot est le siège d'une sidération généralisée. Le tissu exocrine présente un aspect identique à celui décrit au stade précédent.

La régulation glycémique des animaux perfusés a été étudiée pendant la durée de la perfusion d'adrénaline et au cours des jours suivants, alors que les animaux étaient éveillés et maintenus à jeun.

Les modifications de la régulation glycémique peuvent être distinguées en deux périodes :

Dans la première période concomitante de la perfusion, le taux du glucose sanguin peut s'élever jusqu'à 1,80 g par litre de sang; une légère glycosurie peut se manifester. Cette vague d'hyperglycémie a vraisemblablement deux origines : d'une part la lyse du glycogène présent dans le foie (c'est l'action reconnue classiquement à l'adrénaline); d'autre part, un trouble de l'insulino-sécrétion qui relève probablement de l'altération histologique des îlots.

Dans les jours qui suivent la perfusion, nous avons décelé chez nos animaux une hyperglycémie de degré variable quelquefois très élevée, persistante, se maintenant à jeun et accompagnée de glycosurie. Il n'y a pas de doute qu'au cours de cette seconde période les troubles de la régulation glycémique sont imputables aux altérations de la sécrétion d'insuline qui sont eux-mêmes la conséquence des lésions profondes des îlots de Langerhans provoquées par l'hyperadrénalinémie temporaire intra-pancréatique.

Nos expériences démontrent donc d'une manière claire l'action nocive, rapide et directe de l'élévation du taux de l'adrénalinémie pour les cellules insulinosécrétrices des îlots de Langerhans.

Il est logique de penser que cette action intervient dans la pathogénie des troubles du métabolisme glucidique observés chez les malades atteints de phéochromocytomes, tumeurs chromaffines, qui sécrètent des quantités considérables d'adrénaline et de nor-adrénaline. Nos expériences suggèrent

en outre que les réactions organiques et fonctionnelles de la médullo-surrénale qui sont inhérentes aux conditions de la vie moderne constituent des facteurs déterminants plus importants qu'on ne l'a admis classiquement jusqu'ici, parmi ceux qui entrent dans le déterminisme pathogénique du diabète sucré humain.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(Laboratoire de Physiologie appliquée et de Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine de Montpellier.)

LIPOPHYSIOLOGIE. — *Présomptions de l'hydrolyse préférentielle en α, α' des triglycérides de réserve du Rat sous l'action de la lipase tissulaire stimulée* in vitro *par l'épinéphrine.* Note (*) de Mmes **Jeanine Raulin**, **Micheline Launay** et M. **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'identité presque totale de composition des mélanges d'acides gras libérés *in vitro* soit sous l'action de la lipase tissulaire stimulée par l'épinéphrine, soit par la lipase pancréatique, laisse supposer que le mode d'action de la lipase du tissu adipeux périépididymaire s'exerce préférentiellement sur les positions α, α' des triglycérides de réserve du Rat.

Dans une Note précédente [2] nous avons signalé l'observation selon laquelle, chez le Rat, la lipase du padicule adipeux périépididymaire hydrolyse préférentiellement les liaisons esters formées entre certains acides gras et le glycérol lorsqu'elle est stimulée *in vitro* par l'épinéphrine. En conséquence, il existe en quelque sorte une « rétention préférentielle » dans ce tissu : elle s'exerce en faveur de l'acide désaturé à 18 atomes de carbone le plus abondant. Nous avons supposé que cette particularité de la lipase tissulaire pourrait provenir du fait que les acides gras retenus, oléique et surtout linoléique, sont plus concentrés en position β que dans les autres positions des triglycérides de réserve du Rat, l'enzyme possédant alors une action sélective sur les positions α, α'. Cette explication trouvait un solide point d'appui sur la constatation suivante :

— la rétention d'acide linoléique peut être considérable dans un tissu adipeux qui en est riche, celle de l'acide oléique est toujours moindre (en général deux fois plus faible) quel que soit son niveau dans les triglycérides d'où il provient.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons comparé les compositions des mélanges d'acides gras libérés préférentiellement *in vitro*, soit sous l'action de la lipase tissulaire stimulée par l'épinéphrine, soit par la lipase pancréatique. On sait que cette dernière exerce une action hydrolytique préférentielle sur les liaisons esters formées avec les alcools primaires du glycérol.

Les conditions de prélèvement et d'incubation du padicule périépididymaire dans un milieu à pH 7,4 de liquide de Krebs-Ringer bicarbonaté renfermant 5 % d'albumine et 15 μg/ml d'épinéphrine sont celles que nous avons décrites précédemment [2]. Les acides gras libérés sont extraits par la méthode de Dole [3]. La lipolyse pancréatique est réalisée par la méthode Riemenschneider et coll. [4] qui permet de doser et d'analyser en un seul temps dans l'extrait lipidique total les acides gras libérés par la lipase. Cette méthode, utilisée en parallèle avec celle de Savary et Desnuelle [5], nous a donné des indications analogues. Les padicules adipeux proviennent de rats (Wistar Wag) auxquels on a distribué

pendant six mois à partir du sevrage un régime synthétique additionné ou non de 20 % de matières grasses : saindoux ou huile de tournesol.

Les résultats de ce travail sont transcrits dans le tableau suivant :

Composition en acides gras (pourcentages molaires) des mélanges obtenus par lipolyse des triglycérides périépididymaires in vitro.

Acides gras désaturés en C 18 dans les triglycérides traités		Nombre d'échantillons	Acides gras libérés					
C 18 : 1	C 18 : 2		C 14	C 16	C 16 : 1	C 18	C 18 : 1	C 18 : 2
			Lipolyse stimulée par l'épinéphrine					
23	60	4	4	19	4	8	28	36
47	12	3	4	30	12	6	40	8
58	5	4	3	29	5	10	46	6
			Lipolyse pancréatique					
23	60	2	2	19	3	11	27	38
47	12	5	2	34	10	7	39	8
58	5	4	2	33	5	12	45	3

Les mélanges d'acides gras libérés *in vitro* sous l'action de la lipase tissulaire stimulée par l'épinéphrine possèdent approximativement la même composition que les mélanges d'acides gras libérés sous l'effet de la lipase pancréatique. Cette observation étaye le point de vue selon lequel la lipase du padicule périépididymaire aurait, dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées, une action hydrolytique préférentielle sur les liaisons esters formées entre les acides gras et les alcools primaires du glycérol.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Danielle Saget et Pierre Dauvillier.

(2) J. Raulin et M. Launay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6542.

(3) V. P. Dole, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 3121.

(4) F. E. Luddy, S. F. Herb, P. Madigman et R. W. Riemenschneider, Communication personnelle.

(5) P. Savary et P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 349.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Ovulation expérimentale au cours de la progestation chez le Blaireau européen* Meles meles *L.* Note (*) de M. **René Canivenc**, Mmes **Maryse Bonnin-Laffargue** et **Michèle Lajus**, présentée par M. Robert Courrier.

Les explorations morphologiques, fonctionnelles ou expérimentales démontrent qu'il existe un « silence » ovarien au cours de la gravidité chez les espèces à ovo-implantation différée. Cette interruption du fonctionnement ovarien intéresse surtout la fonction lutéale progestative : on peut l'observer chez la Martre [P. L. Wright ([1])], l'Hermine [R. Deanesly ([2])], le Vison [R. K. Enders ([3]), A. Hansson ([4])], le Tatou [G. W. Hamlett ([5])], et le Blaireau européen [R. Canivenc ([6])].

L'apport exogène de progestérone ne précipite pas l'ovo-implantation ni chez le Vison [A. Hansson ([4])], ni chez le Tatou [G. W. D. Hamlett ([5])], ni chez le Blaireau [R. Canivenc et M. Laffargue ([7])], mais dans une expérience récente, nous avons montré qu'on pouvait provoquer l'apparition de nouveaux corps jaunes au cours de la phase de vie libre chez le Blaireau européen. En effet, les gonadotrophines sériques et chorioniques données conjointement dans des conditions bien définies [R. Canivenc, M. Bonnin-Laffargue et M.-C. Relexans ([8])] installent de nouveaux corps jaunes. On est pourtant surpris de constater que ces corps jaunes produits expérimentalement présentent eux aussi des signes d'inactivité (taille cellulaire et vascularisation réduites, cellules sans aucun aspect sécrétoire). Dans l'expérience présente, nous avons cherché à provoquer expérimentalement l'ovulation pendant la phase de vie libre chez le Blaireau et à vérifier la destinée des œufs pondus, afin de préciser s'il existe ou non des possibilités de fécondation et de développement ultérieur du germe ainsi obtenu.

Des blairelles adultes sont utilisées pour cette expérience qui a été effectuée en mai et juin 1964. Ces femelles sont gravides et les œufs intra-utérins sont bloqués au stade blastocytaire; leur implantation doit normalement être différée jusqu'au mois de décembre [R. Canivenc ([6])]. Ces animaux reçoivent des doses variées de gonadotrophines. L'expérience commence par l'injection journalière de 800 unités de P. M. S. Au 8e jour, on ajoute à cette dose 2 500 Unités d'hormone gonadotrope chorionique. On sacrifie les animaux 6 jours après l'injection de l'hormone chorionique. A l'autopsie, on remarque immédiatement l'aspect bosselé, mûriforme de l'ovaire et la présence en surface de nombreux stigmas. L'étude de coupes sériées de ces ovaires qu'on prend soin de maintenir inclus dans la capsule ovarienne confirme la présence de stigmas ovariens et de follicules mûrs en voie de métaplasie, cependant la construction du corps jaune semble plus lente

que normalement. D'autre part, il existe de nombreux follicules en atrésie très avancée. La prolifération thécale y est notamment remarquable.

Dans la cavité fimbriaire ainsi qu'à une certaine distance de l'ostium ovarien, on identifie les œufs issus de la rupture folliculaire. Ils sont libres, bien séparés les uns des autres, dans un état de conservation remarquable. Pour chacun d'eux, la corona radiata est conservée et les images nucléaires correspondent parfaitement à celles qu'on observe spontanément au cours de l'ovulation *post partum*, habituelle, dans cette espèce. Cependant, il existe un nombre d'œufs beaucoup plus important que celui produit au cours de l'œstrus physiologique, et l'on remarque que beaucoup d'entre eux ne sont pas pondus mais sont retenus dans l'antrum folliculaire.

Dans les œufs pondus ainsi que dans ceux maintenus dans la cavité folliculaire, il est très fréquent de rencontrer des images d'activation. On rencontre ainsi des œufs à deux, quatre et huit blastomères. La plasmodiérèse et la nucléodiérèse s'effectuent normalement. Ces images rapellent celles que de nombreux auteurs, dont R. Courrier [9], ont observées chez le Cobaye. Cependant, il faut remarquer que dans des conditions normales, on ne les observe jamais chez le Blaireau. Ainsi au 6e jour de l'ovulation, les caractères de maturation des œufs expérimentalement induits par les gonadotrophines sont parfaits et permettent de penser que la fécondation pourrait se produire. Notons par ailleurs que les blastocystes libres préexistants au moment de l'expérimentation sont maintenus et ne présentent aucune lésion.

La discussion de cette expérimentation pourrait nous entraîner très loin. Nous nous bornerons à signaler que, par cette méthode, on obtient l'apparition d'une génération ovulaire au cours de la gestation chez le Blaireau européen. Ceci constitue en fait une étape essentielle en vue de la réalisation de la superfétation dans cette espèce. Si la fécondation est possible, on obtiendra une superposition de générations ovulaires. Le problème est de savoir quel sera le comportement de ces différentes générations au moment de l'ovo-implantation.

En résumé, l'injection de quantités définies de gonadotrophines sériques et chorioniques chez le Blaireau européen au cours de la progestation provoque la maturation folliculaire et la ponte ovulaire. Des images de division parthénogénétique s'observent dans les œufs pondus ou dans les œufs encore intra-folliculaires. Il n'existe aucune image de lésion des blastocystes libres préexistants.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) *Anat. Record*, 83, 1942, p. 341.
(2) *Nature*, 151, 1943, p. 365.
(3) *Proc. Amer. Phil. Soc.*, 96, 1952, p. 691.
(4) *The physiology of reproduction in Mink with special reference to delayed implantation*, Alb. Bonnin, Stockholm, 1947.

(5) *Z. wissensch. Zool.*, 141, 1932, p. 143.

(6) *L'ovo-implantation différée des animaux sauvages* (*Colloque sur les fonctions de nidation utérine et leurs troubles*, 1960, p. 33).

(7) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 58.

(8) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1677.

(9) *Arch. Anat. Hist. et Embryol.*, 2, 1923, p. 453.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie de la Faculté de Médecine de Bordeaux.*)

NEUROENDOCRINOLOGIE. — *Innervation des cellules interstitielles chez un poisson téléostéen* Lebistes reticulatus *R. Étude au microscope électronique.* Note (*) de M. **Ernest Follénius**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'observation au microscope électronique a permis de mettre en évidence des terminaisons nerveuses sur les cellules interstitielles du testicule de *Lebistes*.

Le problème de l'innervation directe des cellules des glandes endocrines suscite actuellement de nombreuses recherches d'anatomie submicroscopique. Un certain nombre de contacts neuroglandulaires ont ainsi été mis en évidence au niveau de certaines cellules hypophysaires des Vertébrés inférieurs [Bargmann et Knoop, 1960 ([1]); Follénius et Porte, 1962 ([2]); Mellinger, 1963 ([3]); Knowles, 1963 ([4])]. La présence de ces liaisons conduit à penser qu'il existe un contrôle nerveux direct de certaines phases de l'activité glandulaire.

L'exploration des autres glandes endocrines, à ce point de vue, reste encore fragmentaire.

C'est au cours d'une étude sur la morphologie submicroscopique des cellules interstitielles du testicule des Poissons qui fait suite à un travail antérieur [Follénius et Porte, 1960 ([5])] que nous avons pu faire une série d'observations concernant les relations entre les fibres nerveuses et les cellules interstitielles.

Matériel et Méthodes. — Les fragments de testicules prélevés sur des poissons âgés de trois mois ont été fixés au liquide de Palade et inclus au méthacrylate de butyle-méthyle. Les coupes fines ont été observées sur Siemens Elmiskop I.

Description. — Chez les Poissons, l'existence de cellules interstitielles n'est encore signalée que chez un petit nombre d'espèces : *Tilapia*, *Clupea sprattus*, *Esox lucius*, *Protopterus æthiopicus* [Marshall-Lofts ([6])]; chez l'Épinoche [Van Oordt, 1925 ([7])] et chez les Cyprinodontes [Champy, 1923 ([8]); Stephan et Clavert, 1938 ([9])].

La recherche de ces cellules, toujours délicate en raison de leur petit nombre, a été négative chez de nombreuses espèces de Poissons méditerranéens [Reinboth, 1964 ([10])] et en particulier chez le Muge [Stahl, 1964 ([11])].

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 *a*. — Cellules interstitielles de *Lebistes reticulatus*. *Au centre :* fibres nerveuses au contact des cellules interstitielles. † Présence d'un cil. (G × 30 000.)

Fig. 1 *b*. — Détail des terminaisons avec vésicules « synaptiques » et encroûtement de la membrane du bouton terminal. (G × 50 000.)


a
b

Chez les Cyprinodontes, que nous avons étudiés en particulier, ces cellules ont pu être caractérisées non seulement par leurs propriétés histologiques et histochimiques, mais également par leur structure fine ([5]).

Les cellules de Leydig des différents Vertébrés jusqu'ici étudiées au microscope électronique : *Poissons* ([5]); *Amphibiens* [Doerr-Schott, 1964 ([12])]; *Oiseaux* [Porte et Weniger, 1961 ([13])]; *Mammifères* [Fawcett et Burgos, 1960 ([14]); Wilke et Schuchardt, 1960 ([15]); Ferreira, 1960 ([16]); Christensen et Fawcett, 1961 ([17]); Crabo, 1962 ([18]); Baillie, 1964 ([19])] présentent une structure fine comparable. On peut notamment rappeler qu'elles contiennent de grandes mitochondries à tubules internes décrites par tous les auteurs sauf Christensen et Fawcett (1961) et un très important réticulum endoplasmique.

Ces deux caractères généraux sont très apparents dans les cellules interstitielles des Cyprinodontes (*fig.* 1 *a*) dont nous avions précédemment précisé l'évolution.

Des groupes plus ou moins importants de ces éléments sont situés en position intertubulaire et plus particulièrement au voisinage des capillaires. Quelques cellules de ce type se trouvent également à la surface externe de la basale qui entoure les canaux déférents.

Des fibres nerveuses typiques viennent s'insérer entre les cellules intertubulaires et un certain nombre d'entre elles s'appliquent étroitement contre leur membrane plasmatique. Le trajet de ces axones n'est pas uniquement juxtacapillaire; plusieurs fibres ou groupes de fibres s'étalent sur toutes les faces des cellules intertubulaires.

Les terminaisons de ces fibres, qui nous intéressent particulièrement, présentent une morphologie typique. Elles se présentent sous forme d'un renflement terminal de l'axone contenant de nombreuses vésicules « synaptiques » et quelques mitochondries. La surface d'application du bouton contre la membrane plasmatique de la cellule interstitielle présente un encroûtement discret et des groupes de vésicules synaptiques se trouvent à proximité.

Sur nos micrographies aucune modification du cytoplasme des éléments innervés n'a pu être mise en évidence.

Les fibres nerveuses qui se terminent sur les cellules interstitielles ne présentent pas de caractères spéciaux. Il s'agit de fibres amyéliniques cheminant près des capillaires intratesticulaires.

Il est permis de se demander dans quelle mesure cette innervation est spécifique des cellules interstitielles. Les données apportées par la microscopie électronique ne sont pas suffisantes pour répondre à cette question. L'image de ces terminaisons ne présente aucune particularité permettant de définir leur origine. On peut toutefois souligner l'absence de granules osmiophiles caractéristiques des nerfs adrénergiques.

L'interprétation de nos observations pose quelques problèmes. En l'absence de données précises sur l'origine des fibres qui aboutissent sur

ces cellules à fonction glandulaire, il n'est guère possible de se prononcer sur l'importance physiologique de cette disposition anatomique ou sur le mode d'action de ces fibres. Nos observations, pour l'instant limitées à une seule espèce de poissons nous conduisent cependant à admettre qu'il existe au niveau des cellules interstitielles une possibilité de contrôle nerveux direct analogue à celui, mieux connu, qui existe au niveau de certaines glandes endocrines (Hypophyse, Follénius, 1964) [20] ou exocrines (glandes salivaires).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) W. Bargmann et A. Knoop, *Z. Zellf.*, 52, 1960, p. 256-277.
(2) E. Follénius et A. Porte, *IIIe Symp. Int. sur la neurosécrétion* (*Mém. Soc. end.*, nº 12, 1962, p. 51).
(3) J. Mellinger, *Thèse ès sciences*, Alsatia, Strasbourg, 1963.
(4) F. Knowles, *Second Conf. Europ. Comp. End.*, Bruxelles, 1963, in *Gen. a. Comp. End.*, 6, 1963, Abstr. 60.
(5) E. Follénius et A. Porte, *Experientia* (Basel), 16, 1960, p. 190-193.
(6) A. J. Marshall et B. Lofts, *Nature*, 177, 1956, p. 704-705.
(7) J. C. Van Oordt, *Brit. J. exp. Biol.*, 3, 1925, p. 43.
(8) Chr. Champy, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 88, 1923, p. 414.
(9) F. Stephan et J. Clavert, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 127, 1938, p. 438.
(10) H. R. Reinboth, in *Cytologie de l'adénohypophyse* (*Coll. Int. C. N. R. S.*, nº 128, 1964, p. 342).
(11) A. Stahl, *Cytol. de l'adénohypophyse* (*Coll. Int. C. N. R. S.*, nº 128, 1964, p. 331-338).
(12) J. Doerr-Schott, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2896.
(13) A. Porte et J. P. Weniger, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2181-2184.
(14) D. Fawcett et M. Burgos, *Amer. J. Anat.*, 107, 1960, p. 245-270.
(15) G. Wilke et E. Schuchardt, *Cong. Int. Micr. electr.*, Berlin, Springer Verlag, T, II, 1960, p. 388-392.
(16) D. Ferreira, *Arch. Port. des Sc. Biol.*, 3, 1960, p. 31-36.
(17) K. Christensen et D. Fawcett, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 653-670.
(18) B. Crabo, *Z. Zellf.*, 61, 1962, p. 587-604.
(19) A. H. Baillie, *Z. Zellf.*, 62, 1964, p. 72-79.
(20) E. Follénius, *IIIe Symposium international d'Endocrinologie comparée*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentales,
12, rue de l'Université, Strasbourg
et Département des Applications biologiques, C. R. N.*)

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Potentiels électriques enregistrés au niveau du foie.* Note (*) de MM. **Paul-M. Beigelman**, **Édouard Coraboeuf** et **Pierre Guilbault**, transmise par M. Alfred Fessard.

Nous avons recherché si un organe comme le foie était capable de présenter des phénomènes électriques enregistrables par microélectrode de type classique. Des valeurs de l'ordre de 40 mV peuvent être obtenues par ce moyen.

Technique. — Nous avons opéré sur deux matériels différents : d'une part, sur le foie de Rat adulte (23 animaux, pesant de 175 à 470 g), isolé, immergé dans une solution physiologique; d'autre part, sur quelques préparations de tissu hépatique d'embryon de Poulet maintenu en culture organotypique par la méthode de Wolff et Haffen ([1]) (neuf préparations), dans des conditions expérimentales analogues à celles décrites antérieurement pour le tissu cardiaque embryonnaire ([2]). Ces cultures ont été préparées par G. Le Douarin et G. Obrecht. Des résultats plus complets concernant ce matériel feront l'objet d'une publication ultérieure.

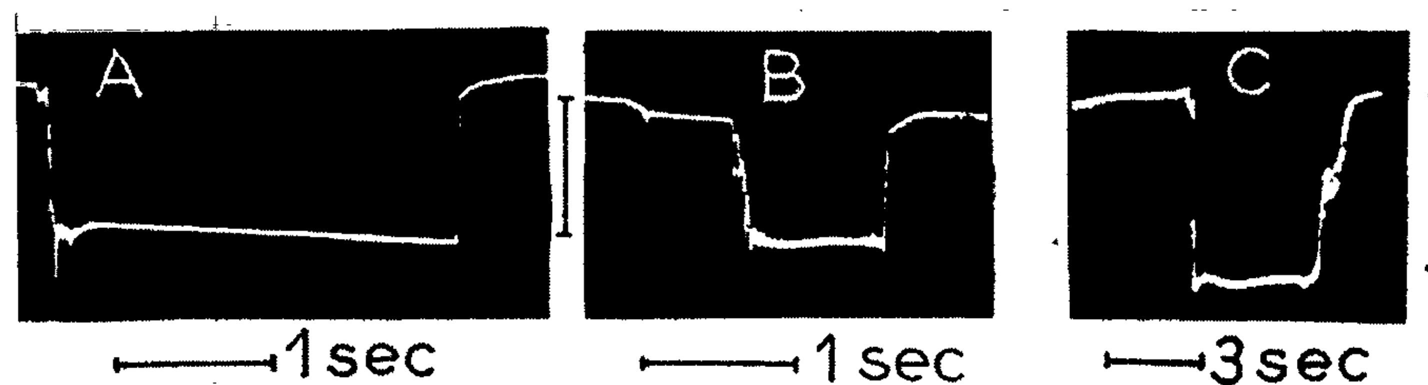
Dans le premier cas, le rat est sacrifié par un coup porté à la base du crâne, le foie immédiatement mis à nu et un fragment de celui-ci prélevé. Une extrémité du fragment est fixée par une épingle sur un support en liège placé dans une cuve contenant du liquide physiologique, maintenu généralement aux environs de 30°C. Exceptionnellement, les enregistrements ont été effectués à la température ambiante (20 à 22°C).

Le phénomène électrique est enregistré par l'intermédiaire d'un changeur d'impédance [du type de celui décrit par Nastuk et Hodgkin ([3])]. Quelques modifications au changeur d'impédance ont été apportées afin d'annuler autant que possible le courant grille qui peut être une source d'artéfacts. Une contre-tension réglable, en série avec la préparation, annule les potentiels de jonction. Les électrodes sont en argent chloruré. Les microélectrodes ont une résistance comprise entre 3 et 20 MΩ dans le cas du foie de Rat adulte, entre 10 et 30 MΩ dans le cas du foie embryonnaire. Le contrôle de leur résistance peut se faire à tout instant. Dans le cas du foie de Rat adulte, l'enregistrement des potentiels est effectué à des temps variables après la mort de l'animal, habituellement toutes les 15 mn pendant la première heure, puis, en général, toutes les heures. Dans le cas du foie embryonnaire de Poulet, on a utilisé des embryons de 4 à 7 jours cultivés pendant un temps de 2 h à 4 jours.

Résultats. — Pendant un certain temps (quelques heures sur le foie isolé en liquide physiologique, quelques jours sur le foie en culture organotypique) il est possible d'enregistrer, lors de la pénétration de la microélectrode, des potentiels électriques se traduisant par une négativation de la pointe de la microélectrode et dont la valeur s'échelonne le plus souvent entre 15 et 30 mV (*fig.* 1). Des valeurs supérieures à 40 mV peuvent

être atteintes dans certains cas (*fig.* 1 C). Le plus fréquemment, la pénétration de l'électrode s'accompagne d'un établissement brusque du potentiel dont la valeur peut rester constante pendant un temps plus ou moins long et qui disparaît lors de la sortie de l'électrode ou au contraire lorsque sa pénétration se poursuit. Dans ce dernier cas, un certain nombre de potentiels analogues peuvent être successivement enregistrés. Des potentiels de faible valeur peuvent précéder l'apparition d'un potentiel plus ample (*fig.* 1 B).

Le tissu autolysé ne montre plus d'activité électrique (de 24 à 72 h après le prélèvement, dans le cas du foie isolé, immergé en liquide physiologique). Un fragment de foie, maintenu pendant une vingtaine d'heures à température assez basse (20°C) et ne manifestant pas de phénomène



Potentiels enregistrés au niveau du foie isolé de Rat adulte (A et B) et du foie embryonnaire de Poulet en culture organotypique (C). Échelles verticales : A et B, 35 mV; C 40 mV.

d'autolyse, permet l'enregistrement de potentiels de 15 à 30 mV; maintenu à 30°C pendant 10 h et de ce fait autolysé, il ne présente plus aucune activité électrique.

Nous avons recherché si les potentiels enregistrés s'accompagnaient ou non de modifications importantes de la résistance électrique au niveau de la microélectrode exploratrice. Ordinairement les potentiels de valeurs moyennes (15 à 25 mV) et dans certains cas, des potentiels de valeurs extrêmes (8 à 45 mV) ne s'accompagnent d'aucune variation significative de la résistance de l'électrode.

Il est d'ailleurs à noter, que du fait du très faible courant grille du montage utilisé, la multiplication par dix de la résistance des meilleures électrodes, ne pourrait rendre compte que de variations de potentiels de l'ordre du millivolt.

Dans certains cas, lors de la pénétration, la résistance de l'électrode triple ou quadruple (10 à 30 ou 40 MΩ); exceptionnellement, elle atteint une valeur extrêmement élevée interdisant de prendre en considération les mesures de potentiel effectuées dans ces cas (20 à 75 mV).

Le problème de l'origine de ces potentiels se pose. Leur apparition brusque, leur disparition également brusque lorsque le mouvement de

l'électrode se poursuit, leur existence aussi bien dans le foie adulte, de structure complexe, que dans le foie embryonnaire de structure plus simple, laissent supposer qu'il s'agit de potentiels cellulaires. On sait en effet que toute cellule vivante est limitée par une membrane physiologiquement active, la membrane plasmique visible au microscope électronique, éventuellement renforcée par d'autres structures plus résistantes ([4]). Dans le cas du foie, cette membrane se limite à une condensation cytoplasmique périphérique ([5]).

La question reste posée de savoir si les potentiels enregistrés apparaissent entre les faces externe et interne des cellules hépatiques ou entre les deux faces extracellulaires de couches cellulaires continues délimitant des compartiments différents. Il convient en effet de ne pas perdre de vue la complexité structurale de l'organe étudié.

En résumé, des potentiels électriques peuvent être enregistrés par microélectrodes sur le tissu hépatique de Rat adulte; ces potentiels sont le plus souvent compris entre 15 et 30 mV. L'autolyse du tissu ne permet plus leur obtention. Des potentiels du même ordre de grandeur peuvent être obtenus sur le tissu hépatique embryonnaire de Poulet en culture organotypique.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Report Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([2]) G. Le Douarin, G. Obrecht et E. Corabœuf, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3911.
([3]) W. L. Nastuk et A. L. Hodgkin, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 35, 1950, p. 39-73.
([4]) E. D. P. de Robertis, W. W. Nowinski et F. A. Saez, *General Cytology*, 3rd ed., W. B. Saunders Ci., Philadelphia, London, 1960, p. 60.
([5]) H. Popper et F. Schaffner, *Liver : structure and function*, The Blakiston Div., Mc Graw-Hill Book Co., New York, Toronto, London, 1957, p. 14.

(*Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences d'Orsay* et *Department of Medecine, Medical School, University of Southern California; en congé sabbatique.*)

BIOLOGIE. — *Transplantation abdominale de bourgeons mandibulaires et maxillaires de* Rhodnius prolixus *Stal* (Heteroptera Reduviidæ). Note (*) de M. **Jean-Marie Pinet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

P. Pesson ([1]) en étudiant le développement embryonnaire de diverses espèces de Coccides a montré que les structures coaptées des stylets maxillaires se forment indépendamment l'une de l'autre dans le sac atrial de l'organe rétortiforme. Toutefois, J. J. Legrand ([2]) décrivant la formation de coaptations entre les gonopodes des Crustacés Isopodes, montre que ces structures se forment par modelage réciproque au contact l'une de l'autre. En vue de compléter les données de P. Pesson, pour le groupe des Hémiptères, nous avons étudié le développement des stylets de *Rhodnius* dans le cas d'une transplantation des bourgeons mandibulaires ou maxillaires dans la région abdominale de l'Insecte, avant le début des processus de mue régénérateurs des nouveaux stylets.

Chez *Rhodnius*, les coaptations maxillaires sont de trois sortes (*fig.* 1 A) : la première C_1 se fait entre les bords dorsaux des stylets, la seconde C_2 entre leurs bords ventraux, la troisième C_3 sépare le canal alimentaire dorsal du canal salivaire ventral. Chez *Rhodnius* et chez toutes les Punaises hématophages le canal alimentaire est beaucoup plus large que le canal salivaire. La coaptation C_1 est la plus complexe : elle consiste en un engrenage réciproque de deux structures identiques superposables par rotation dans un plan. La coaptation C_2 est de même type mais plus simple. La coaptation C_3 est formée par une baguette sclérifiée du stylet maxillaire droit qui se loge entre deux crêtes du stylet maxillaire gauche.

A la base de chaque stylet se trouve un bourgeon cellulaire qui, à chaque mue, se développe en un organe retortiforme et assure la sécrétion du nouveau stylet. Ce bourgeon, qui représente l'appendice maxillaire primordial (P. Pesson, 1943), se trouve au fond de la poche d'implantation du stylet, laquelle correspond à une invagination profonde de la cavité atriale.

Dans nos expériences de transplantations, le greffon est constitué par la partie basale du stylet sectionné à cet effet; il comporte le bourgeon régénérateur entouré par la gaine atriale et coiffé par la base creuse du stylet (*fig.* 2C). Ces greffons, prélevés sur une larve de quatrième stade venant de prendre son repas, sont implantés au niveau du cinquième tergite abdominal d'une autre larve de même âge qui vient de s'alimenter (*fig.* 2A et B). La survie des animaux opérés est bonne et ceux-ci muent normalement donnant des larves de cinquième stade. Le greffon est alors récupéré dans l'hémocœle, coloré au mélange de Feulgen et monté au baume. Des coupes transversales sont aussi effectuées pour l'étude des coaptations.

Parfois nous avons laissé le sujet porte-greffe subir une deuxième mue; il donne ainsi un imago et l'on prélève alors le greffon.

Dans la plupart des greffes l'implant se développe d'une manière presque normale et il est possible d'obtenir un stylet pratiquement identique à celui formé dans un organe retortiforme en place. En particulier, l'extrémité apicale montre les structures caractéristiques du stylet maxillaire ou mandibulaire. Par contre le stylet issu du greffon ne subit pas le dérou-

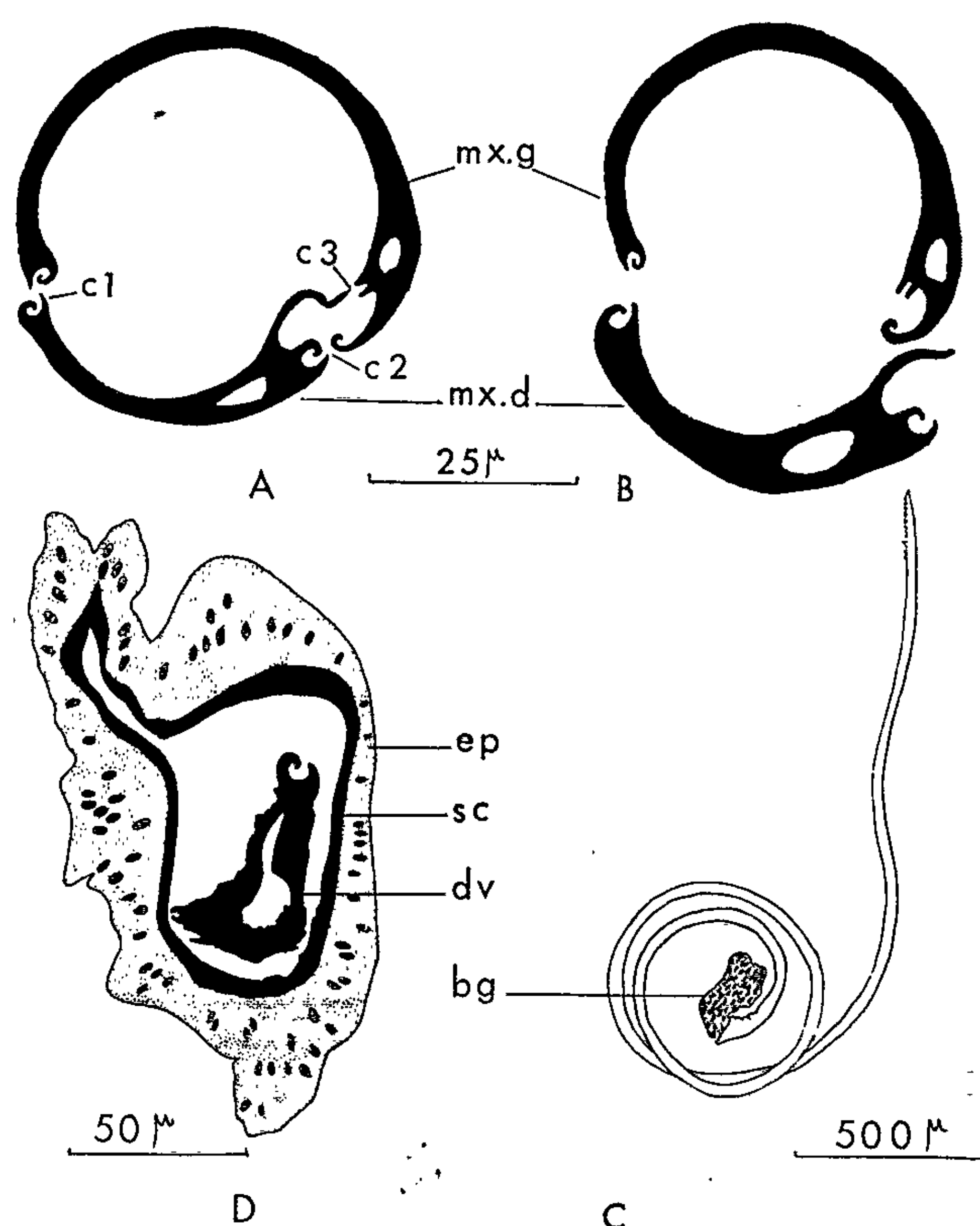


Fig. 1. — Coupes transversales des stylets maxillaires normaux (A) et greffés (B). C : Stylet mandibulaire après développement dans l'abdomen. D : Coupe transversale d'un greffon maxillaire droit après deux mues. — *bg*, bourgeon du stylet régénéré; *ep*, épithélium; *dv*, diverticule du sac cuticulaire; *mx. d*, *mx. g*, stylet maxillaire droit et gauche; *sc*, sac cuticulaire.

lement (*fig.* 1C) qui s'effectue normalement lors de la mise en place dans le rostre après la mue et il demeure enroulé dans le sac atrial.

Les coupes transversales réalisées dans une soie maxillaire droite ou gauche régénérée après une seule mue montrent (*fig.* 1B) que les structures C_1, C_2, C_3 se forment selon un plan rigoureusement identique à celles des coaptations d'un stylet normal.

Le greffon comporte les cellules nerveuses sensorielles et la partie du nerf sensitif maxillaire comprise dans l'organe retortiforme au repos (*fig.* 2C). Après le développement du greffon dans l'abdomen, on décèle la présence

de trois axones dans la lumière du stylet régénéré. Le développement de ceux-ci s'est ainsi effectué à partir des cellules nerveuses laissées en place.

Les greffons extraits après avoir subi deux mues présentent des régénérations anormales. Souvent on observe, au niveau du bourgeon, un sac cuticulaire irrégulier où les coupes histologiques permettent de retrouver un stylet qui présente des ébauches imparfaites de coaptations (*fig.* 1D). Parfois l'extrémité apicale du nouveau stylet engagée dans la base creuse du précédent porte encore les denticulations caractéristiques du stylet mandibulaire.

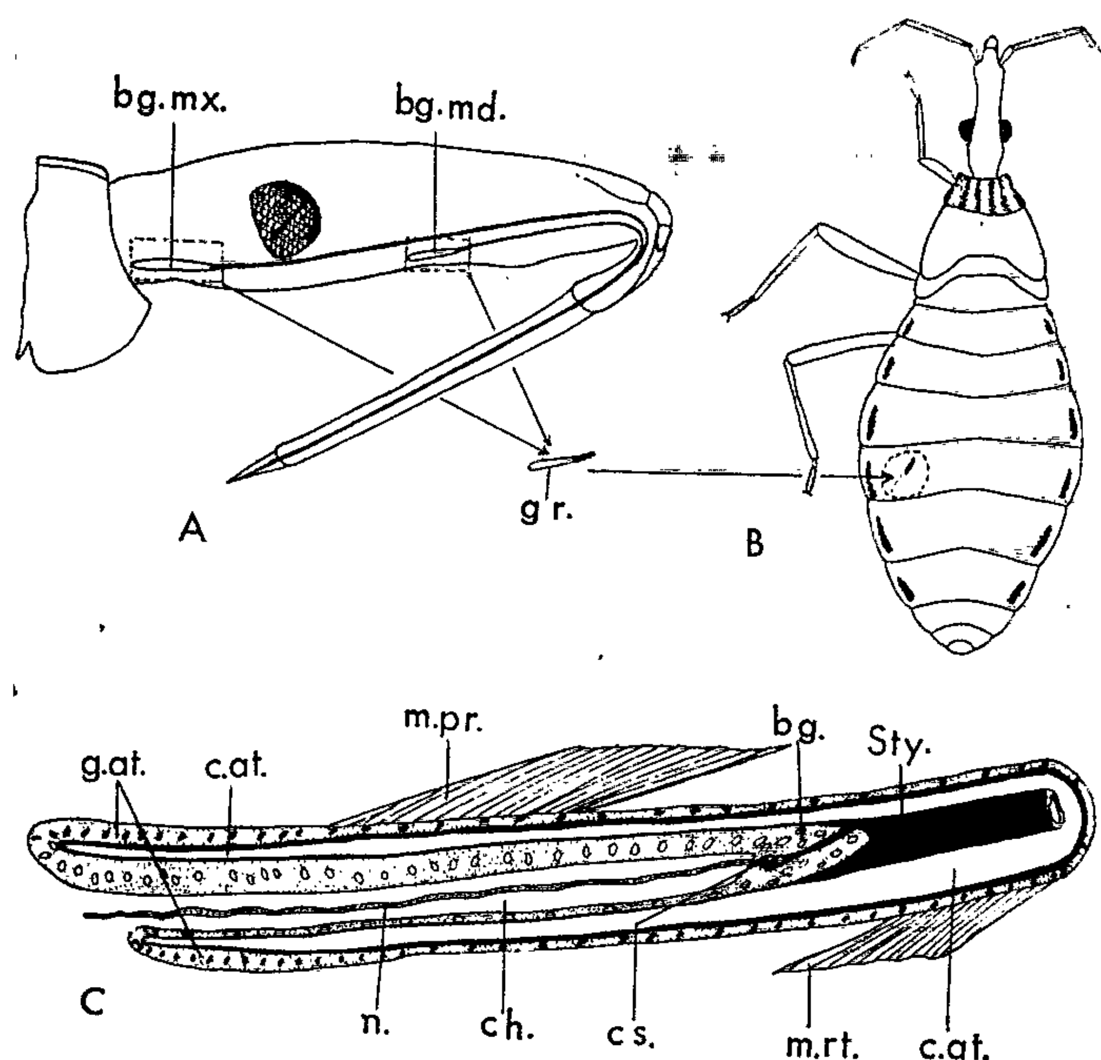


Fig. 2. — A : Tête de larve du quatrième stade avec les bourgeons maxillaires (*bg. mx*) et mandibulaires (*bg. md.*) en place. B : Zone d'implantation du greffon (*gr*) dans une larve de quatrième stade. C : Schéma explicatif du greffon. — *bg*, bourgeon régénérateur; *c. at*, cavité atriale d'implantation du stylet; *ch*, cavité hémocœlienne du bourgeon; *c. s*, cellules nerveuses sensorielles; *g. at*, gaine atriale; *m. pr.*, *m. rt.*, muscles protracteurs et rétracteurs du stylet; *n*, nerf sensitif; *sty*, base du stylet.

Nos expériences confirment les observations de P. Pesson (1944) pour qui les coaptations des stylets maxillaires des Hémiptères se forment en toute indépendance des ébauches paires. Elles montrent d'autre part que le développement des stylets demeure normal après transplantation des bourgeons dans la région abdominale.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(¹) P. Pesson, *Thèse Sc.*, Paris, 1944.

(²) J.-J. Legrand, *Thèse Sc.*, Paris, 1946.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Potentiation de l'activité biologique du facteur hypothalamique LRF d'origine bovine ou ovine par l'arginine-vasopressine de synthèse.* Note (*) de MM. **Edvart Sakiz** et **Roger Guillemin**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons récemment observé que des doses du facteur LRF inactives en elles-mêmes devenaient hautement actives (pour stimuler la sécrétion de l'hormone LH) quand on les administrait concomitamment à des doses de vasopressine de synthèse qui, en elles-mêmes sont inactives dans le test biologique de mise en évidence de la sécrétion de LH. En mesurant l'hormone LH circulante dans le plasma, nous avons pu préciser que le lieu d'action de la vasopressine en tant que potentiateur des effets du facteur LRF est au niveau du tissu hypophysaire et non au niveau du tissu ovarien. De plus, la vasopressine n'a aucune action de potentiation de l'hormone LH au niveau ovarien.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — *a. Préparations hormonales.* — Plusieurs échantillons de LRF d'origine bovine ou ovine sont préparés à partir d'extraits acétiques 2 N de fragments hypothalamiques (tissus de mouton), par filtration sur gel Sephadex G 25 [1] suivie ou non de chromatographie sur CMC [1] ou d'une distribution à contre-courant dans divers systèmes [2]. La vasopressine utilisée est l'arginine-8-vasopressine de synthèse (Sandoz S. A., Hannover, New Jersey). Pour l'hormone de lutéinisation LH, on utilise la préparation de référence NIH-LH-S 5.

b. Étalonnages et essais biologiques. — Deux types d'essais biologiques ont été utilisés :

1° Déplétion de l'acide ascorbique ovarien chez le Rat femelle impubère [[3], [4]];

2° Dosage de l'hormone LH plasmatique circulante chez le Rat femelle castré depuis 30 jours et à qui l'on administre une dose unique de progestérone et estradiol, 3 jours avant l'expérience [5]; chez ces animaux le sang est prélevé avant l'injection de LRF et exactement 10 mn après l'injection intraveineuse de LRF ou LRF + vasopressine. Les sangs héparinés des animaux de chaque groupe sont mélangés, les plasmas séparés et 2,0 ml de chaque mélange de plasmas sont injectés chez les animaux immatures préparés pour le test de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien.

c. Analyse statistique des résultats. — Les chiffres des contenus ovariens en acide ascorbique (tests de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien) sont analysés par covariance; la méthode a été validée et expliquée en détail dans [4]. Toutes les comparaisons entre groupes sont faites par le test t de Dunnett [4].

Résultats expérimentaux. — 1. L'arginine-8-vasopressine n'a pas d'action statistiquement valable dans le test utilisé pour la mesure de l'activité LH (déplétion de l'acide ascorbique ovarien) sauf à des doses très élevées (≧ 1 unité) et l'effet est inconstant d'une expérience à l'autre (tableau I; *voir* aussi les postes arg-8-VP dans les tableaux II, III et IV).

Tableau I.

L'arginine-8-vasopressine n'a pas d'action statistiquement valable dans le test de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien sauf à des doses très élevées (≧ 1,0 unité); cette réponse est inconstante d'une expérience à l'autre ou d'une souche à l'autre.

Souche.	Produits injectés.	N.	AAO ± S. E.	Diff.	p
A.	NaCl	5	106,3 ± 8,7		
	AVP 0,5 u	5	115,8 ± 12,2	+ 9,4	—
	AVP 1,0 u	5	111,0 ± 8,8	+ 4,7	—
B.	NaCl	5	137,0 ± 15,0		
	LH 0,5 μg	5	115,5 ± 15,1	— 21,5	—
	LH 1,0 μg	5	77,1 ± 15,0	— 59,9	(*)
	AVP 0,5 u	5	93,7 ± 14,9	— 43,4	—
	AVP 1,0 u	5	130,9 ± 15,3	— 6,1	—
B.	NaCl	5	158,8 ± 10,9		
	AVP 0,5 u	5	130,1 ± 11,1	— 28,6	—
	AVP 1,0 u	5	120,6 ± 11,1	— 38,1	(*)

Souche : Il s'agit d'animaux d'origine Sprague-Dawley provenant de deux éleveurs différents. N, nombre d'animaux par groupe; AAO ± S. E., concentration ovarienne en acide ascorbique, moyennes ajustées par covariance ± erreur standard [*voir* (4)]. diff., différence entre les moyennes du groupe expérimental et du groupe de contrôle; *p*, facteur de probabilité, — non statistiquement différent du groupe de contrôle; (*) 95 %; (**) 99 %; test *t* de Dunnett (4); AVP, arginine-8-vasopressine.
Cette légende s'applique à tous les tableaux.

2. L'arginine-8-vasopressine ne potentialise pas l'action de l'hormone LH dans le test de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien. Il existe, par contre, un effet apparemment additif en présence des doses les plus élevées de vasopressine (tableau II).

Tableau II.

L'arginine-8-vasopressine ne potentialise pas l'action de l'hormone LH. Il y a, par contre, un effet probablement additif des deux substances en présence des doses les plus élevées de vasopressine.

Produits injectés.	N.	AAO ± S. E.	Diff.	p.
NaCl	4	138,8 ± 9,8		
AVP 0,1 u	4	127,6 ± 10,0	— 11,2	—
AVP 0,5 u	4	115,1 ± 9,9	— 23,7	—
LH 0,2 μg	4	119,0 ± 9,8	— 19,7	—
LH 0,2 μg + AVP 0,1 u	4	132,8 ± 10,2	— 6,0	—
LH 0,2 μg + AVP 0,5 u	4	115,0 ± 9,7	— 23,7	—
LH 0,8 μg	4	102,3 ± 10,4	— 36,4	(*)
LH 0,8 μg + AVP 0,5 u	4	93,1 ± 10,1	— 45,6	(**)

Voir légende tableau I.

3. L'arginine-8-vasopressine potentialise l'action des diverses préparations de LRF (tableau III). *Expérience* (*a*) : la préparation de LRF utilisée (C-S-OME) a été purifiée par chromatographie sur CMC après Sephadex G 25; *Expérience* (*b*) : la préparation de LRF utilisée (D-C-S-OME) a été purifiée par passage de l'extrait original sur Sephadex G 25, suivi de CMC, suivi de distribution par contre-courant. Dans les deux cas, il s'agit de matériel d'origine ovine. *Expérience* (*c*) : il s'agit d'une préparation de LRF d'origine bovine, (S-BTH) préparée par filtration sur Sephadex G 25.

TABLEAU III.

Augmentation de l'activité du facteur LRF par l'arginine-vasopressine.

Souche.	Produits injectés.	N.	AAO ± S. E.	Diff.	p.
A.	NaCl	5	126,5 ± 6,3		
	LRF (C-S-OME-4-71)	5	118,6 ± 6,1	— 8,2	—
	AVP 1,0 u	5	119,3 ± 6,1	— 7,2	—
	AVP + LRF	5	91,5 ± 7,2	— 35,0	(**)
B.	NaCl	4	126,8 ± 6,9		
	LRF (D-C-S-OME-4-210)	4	123,7 ± 6,5	— 3,0	—
	AVP 0,250 u	4	105,5 ± 6,5	— 21,3	—
	AVP + LRF	4	79,4 ± 6,5	— 47,4	(**)
C.	NaCl	5	109,1 ± 5,0		
	LRF (SBTH-4-79)	5	96,2 ± 4,9	— 12,8	—
	AVP 0,5 u	5	93,7 ± 5,0	— 15,3	—
	AVP + LRF	5	84,8 ± 5,5	— 24,3	(**)

Voir légende tableau I.

4. L'arginine-8-vasopressine potentialise l'action du LRF au niveau du tissu hypophysaire (tableau IV). L'expérience est conduite avec le protocole décrit plus haut. La préparation de LRF utilisée ici (C-S-OME) est d'origine ovine, purifiée par filtration sur Sephadex G 25, suivie de chromatographie sur CMC.

TABLEAU IV.

L'arginine-vasopressine potentialise l'action du facteur LRF au niveau hypophysaire; mesure de l'activité hormonale LH circulante.

Produits injectés.	N.	AAO ± S. E.	Diff.	p.
NaCl	6	135,7 ± 4,6		
Plasma Contrôle	6	129,5 ± 4,7	— 6,2	—
Plasma AVP 0,5 u.	6	135,9 ± 4,7	— 0,2	—
Plasma LRF (C-S-OME-4-71)	6	121,3 ± 4,7	— 14,4	—
Plasma AVP + LRF	6	99,9 ± 5,1	— 35,7	(**)

Voir légende tableau I. Le protocole expérimental est expliqué dans le texte.

CONCLUSION. DISCUSSION. — Certains de nos résultats montrent une potentiation vraie de l'activité biologique du facteur LRF par l'arginine vasopressine; d'autres montrent un effet d'augmentation probablement par additivité. Il est possible qu'il s'agisse là de variations de sensibilité

d'un envoi d'animaux à l'autre. Mais l'augmentation par l'un ou l'autre mécanisme est constante dans toute notre série d'expériences sur ce sujet. On doit se demander si cette augmentation de l'activité biologique de la substance LRF par l'arginine-8-vasopressine se retrouve avec d'autres critères d'activité de l'hormone LH, en particulier l'ovulation; s'il en était ainsi, il s'agirait là d'une observation d'intérêt physiologique et partant probablement d'intérêt clinique. L'utilisation du phénomène que nous rapportons ici nous a permis d'augmenter considérablement la sensibilité de nos diverses méthodes de mesure de l'activité LRF (6).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) R. Guillemin, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 504.
(2) R. Guillemin, E. Sakiz et D. N. Ward, *Comptes-rendus*, 258, 1964, p. 6569.
(3) A. F. Parlow, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
(4) E. Sakiz et R. Guillemin, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 804.
(5) V. Domingo Ramirez et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 193.

(6) Travaux subventionnés par un octroi de recherches (n° AM 08290-01) du Ministère américain de la Santé (U.S.P.H.S.).

(Laboratoires de Neuro-Endocrinologie, Department of Physiology, Baylor University, College of Medicine, Houston, U. S. A.)

PHARMACOLOGIE. — *Le décaméthonium et l'octaméthonium augmentent à la fois l'action adrénalinogène de l'ion K et celle de l'acétylcholine.* Note (*) de MM. **René Hazard, Edgard Rénier** et Mme **Annick Rénier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

L'hypertension produite par l'ion K et celle que donne l'acétylcholine (Ac/C) en présence d'atropine chez le Chien sont nettement différenciées, nous l'avons démontré [1], par l'hexaméthonium qui augmente la première et inverse la seconde.

Lorsqu'on s'élève dans la série des méthoniums, on s'écarte, on le sait, des ganglioplégiques pour voir apparaître les effets curarisants; c'est le cas notamment du décaméthonium (C^{10}).

Ce C^{10}, à la dose de 0,005 à 0,01 g/kg par la voie intraveineuse, a pour effet d'augmenter en même temps l'hypertension produite par KCl et celle que donne l'Ac/C.

Nous avons établi la comparaison, ici encore, chez le même animal dans des séries de chiens chloralosés, vagotomisés, atropinisés et soumis à la respiration artificielle.

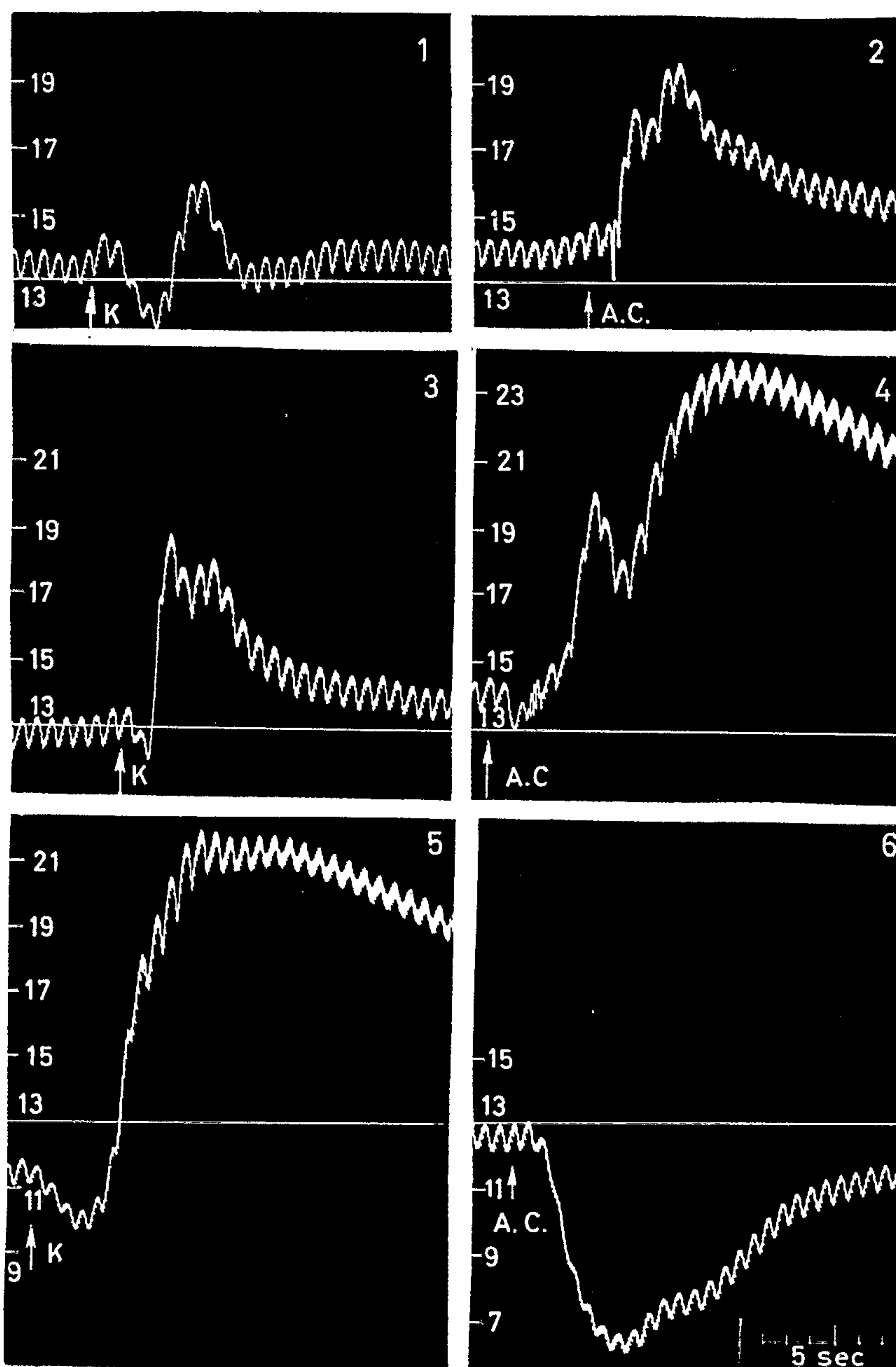
L'octaméthonium (C^8) sous la forme de diiodure, à la dose de 0,005 à 0,01 g/kg se comporte comme le C^{10} : il augmente lui aussi à la fois l'action hypertensive de KCl et celle de l'Ac/C.

Le C^{10} et le C^8 se séparent de l'ensemble formé par la spartéine et son iodométhylate, la procaïne et certains ammonium quaternaires ganglioplégiques qui, tous, augmentent l'action de KCl et inversent celle de l'Ac/C [2].

Dans la série des méthoniums une coupure s'établit ainsi entre le groupe des C^8 et C^{10} qui augmentent l'action adrénalinogène de KCl et de l'Ac/C et le groupe formé par le C^6 qui renforce KCl et inverse l'Ac/C et par le C^4 qui se comporte de même.

Un véritable antagonisme sépare ces deux groupes : lorsqu'on a enregistré des augmentations concomitantes de KCl et d'Ac/C produites par le C^{10} ou le C^8 on constate sous l'influence du C^6 ou du C^4 aux doses de 0,005 à 0,01 g/kg le maintien, parfois même l'exagération du renforcement de KCl alors que l'Ac/C s'inverse.

Ces constatations apportent un élément d'information supplémentaire — mais aussi de complication — dans la question toujours discutée : l'action adrénalinogène de KCl s'exerce-t-elle avec ou sans l'intermédiaire de l'Ac/C [3] ? Dans l'état actuel de nos recherches le comportement, ou semblable ou opposé de l'un et de l'autre suivant le réactif pharmacologique utilisé, laisse encore la question en suspens.



Chien ♂, 7,500 kg. Chloralosé. Respiration artificielle. Vagotomie double. 0,001 g de sulfate d'atropine par kilogramme. Pression carotidienne avec repères en centimètres de mercure. L'animal reçoit par la voie intraveineuse en 1, 3 et 5 en K 0,010 g de KCl par kilogramme; en 2, 4 et 6 en A. C. 200 μg d'acétylcholine par kilogramme. Entre 2 et 3, injection de 0,01 g par kilogramme de diiodure de décaméthonium. Entre 4 et 5, injection de 0,01 g par kilogramme de dibromure d'hexaméthonium.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) R. Hazard et A. Rénier-Cornec, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1917.

(2) R. Hazard et A. Rénier-Cornec, *Arch. Int. Pharm. Ther.* (sous presse).

(3) R. Hazard et A. Rénier-Cornec, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2750 et 258, 1964, p. 347.

VIROLOGIE. — *Induction transformante et mitogène de leucocytes cultivés* in vitro *par des préparations d'adénovirus*. Note (*) de M. **Bernard Fauconnier** (1), présentée par M. Pierre Lépine.

Des préparations d'adénovirus actives ou chauffées à 100°C peuvent induire la transformation de leucocytes humains cultivés *in vitro* en cellules d'aspect lymphoblastique capables d'activité mitotique.

La transformation lymphoblastique des leucocytes cultivés *in vitro* a été observée pour le première fois sous l'effet d'un extrait de graine de haricot : la phytohémagglutinine (2). Depuis, on a montré qu'une telle transformation pouvait s'opérer sous l'influence de stimulations diverses que beaucoup s'accordent actuellement à admettre comme étant de caractère immunologique. Ces facteurs transformants et mitosants sont variés puisqu'ils peuvent exister aussi bien dans des préparations microbiennes que dans des substances toxiques, allergiques ou cellulaires [(3) à (6)]. Les préparations virales ne font pas exception puisque des transformations lymphoblastiques ont été opérées avec du vaccin antipoliomyélitique ou de la pulpe vaccinale (vaccine) [(3), (7)]. Nous rapportons ici le résultat de nos recherches effectuées au moyen de préparations d'adénovirus.

Matériel et méthode. — Les cultures de leucocytes sont pratiquées dans des tubes à essai en verre neutre de 17 cm de haut, fermés au bouchon de caoutchouc. Chaque tube contient 3 ml de milieu (Parker additionné d'antibiotiques : 60 %; plasma isologue : 40 %) dans lequel 9.10^6 leucocytes environ sont mis en suspension. Les tubes sont incubés à 37°C en position verticale pendant 72 h. L'inoculation des préparations virales est pratiquée au moment de la mise en route des cultures. Après 3 jours d'incubation, les 2/3 des milieux de chaque tube sont renouvelés et, après addition de 6 μg de colchicine par culture, les préparations sont replacées à 37°C pendant 15 h.

Toute la partie liquidienne de chaque tube est alors éliminée, et le culot cellulaire est examiné après étalement rapide et soigneux sur lame et coloration au May-Grunwald-Giemsa.

Les préparations virales sont obtenues en inoculant les diverses souches d'adénovirus (types 3, 5 et 12) sur des cultures fraîches de cellules KB avec une multiplicité d'infection variant de 0,01 à 0,5 suivant le virus considéré. Les cultures, récoltées après 5 jours d'incubation à 37°C, sont congelées et décongelées cinq fois et les liquides, débarrassés des débris cellulaires par forte centrifugation, sont placés à — 20°C jusqu'à utilisation.

Des préparations cellulaires non infectées sont entreprises et conservées de la même manière.

0,1 ml de préparation virale est inoculé à 3 ml de suspension leucocytaire, ce qui représente environ 10^2 à 10^4 particules infectantes par tube

suivant le type de virus, sans qu'il ait été possible de déterminer avec précision la quantité des autres fractions antigéniques non infectantes présentes dans l'inoculum.

Résultats. — Sur un total de 15 sujets des deux sexes et de groupes sanguins variés (donneurs de sang pour la plupart) qui ont été examinés, les leucocytes de deux d'entre eux seulement ont présenté une réaction positive aux préparations d'adénovirus.

Les transformations et mitoses cellulaires ont été particulièrement nettes et durables chez l'un d'eux. Il s'agit d'une femme du groupe O Rh^-, dont nous avons pu prélever le sang à plusieurs reprises pendant trois mois. Le tableau I montre le pourcentage de transformations et de mitoses obtenues à la suite de quatre prélèvements différents. Le tableau II résume les essais pratiqués avec des préparations virales traitées par la chaleur (bain-marie à 100°C pendant 10 et 30 mn), ainsi qu'avec des extraits cellulaires KB ou du milieu de culture seul. Les résultats montrent que les leucocytes n'ont réagi qu'en présence de préparations d'adénovirus. On voit également que le principe actif est thermostable et résiste à un traitement à 100°C pendant 10 mn.

TABLEAU I.

	Cultures sans virus.		Adénovirus type 3.		Adénovirus type 5.		Adénovirus type 12.	
	C. T. (%).	C. M. (%).	C. T. (%).	C. M. (%).	C. T. (%).	C. M. (%).	C. T. (%).	C. M. (%).
21 mars 1964	1	0	–	–	23,7	12,2	12	8
11 avril »	1	0,2	7,5	5	13	9	14	8
21 mai »	2	0	–	–	7,5	1	–	–
8 juin »	2	0	–	–	16	12	–	–

C. T. : cellules transformées; C. M. : cellules en mitose.

TABLEAU II.

	Cellules transformées (%).	Cellules en mitose (%).
Culture sans virus	2	0
Adénovirus type 5	16	12
» » , 100°, 10 mn	15	3
» » » 30 mn	15	12
Extrait KB, congelé et décongelé	2	0
Milieu 5 %, sérum de veau	2,6	0

L'examen du sujet dont les leucocytes ont aussi nettement réagi aux préparations d'adénovirus ne révèle aucune anomalie pathologique particulière, si ce n'est l'existence d'une sensibilité allergique héréditaire non discutable. Du point de vue hématologique, on note seulement une légère anémie érythrocytaire ainsi qu'une hypersegmentation des granu-

locytes. Le fait que le sujet appartienne au groupe O Rh^- pourrait avoir une certaine importance à la suite d'observations récentes sur l'incidence des infections à adénovirus chez des enfants de groupes sanguins différents [8]; Les jeunes enfants du groupe O seraient plus sensibles que ceux du groupe A durant les premières années de la vie. Cette sensibilité retentirait sur leur avenir immunologique au moins dans le type de virus considéré ici. Le fait est que, sur les 15 individus examinés, le sujet qui a nettement réagi est le seul qui soit du groupe O Rh^-.

La résistance à la chaleur de l'inducteur présent dans les préparations d'adénovirus est à signaler. Cet inducteur ne peut être l'antigène infectieux intact, puisque le pouvoir infectieux des adénovirus est détruit par chauffage à 56°C pendant 30 mn. Il pourrait s'agir par contre des fractions antigéniques B et C (Pereira) qui résistent au chauffage à 56°C, et sur lesquels des températures plus élevées n'ont pas été essayées.

Quoi qu'il en soit, dans le cas étudié, l'induction mitotique est bien le fait d'une substance issue de l'action d'un adénovirus sur les cellules sensibles (KB), puisqu'aucune des préparations témoins (extrait cellulaire ou milieu de culture) n'a produit une action transformante quelconque.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de C. Guérin et l'assistance du Centre National de Transfusion Sanguine (cabine des prélèvements).

(2) P. C. Nowell, *Cancer Res.*, 20, 1960, p. 462.
(3) M. W. Elves, S. Raths et M. C. Israels, *Lancet*, 1, 1963, p. 806.
(4) B. Bain, M. R. Vas et L. Lowenstein, *Blood*, 23, 1964, p. 108.
(5) R. Schrek, *Amer. Rev. resp. Dis.*, 87, 1963, p. 734.
(6) G. Pearmain, R. R. Lycette et P. H. Fitzgerald, *Lancet*, 1, 1964, p. 637.
(7) N. S. Matsaniotis et C. Tsenghi, *Lancet*, 1, 1964, p. 989.
(8) W. I. H. Shedden et C. W. Potter, *Nature*, 202, 1964, p. 505.

(*Institut Pasteur, Service des virus.*)

IMMUNOLOGIE. — *Considérations sur le rôle de l'antigène dans la synthèse des anticorps.* Note (*) de M. **Emanoil Barbu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'antigène exercerait son contrôle sur la synthèse de l'anticorps par un mécanisme mettant en jeu en premier lieu un système analogue ou identique à celui du complément.

En prenant comme base de discussion une théorie « sélective » [1] pour interpréter le mécanisme de synthèse des anticorps nous devons décrire d'abord les processus indépendants de la présence de l'antigène (la différenciation des cellules compétentes) et ensuite ceux déclenchés par l'antigène.

1. Origine de la spécificité des anticorps. — Il a été proposé que les anticorps acquéraient leur spécificité grâce à des mutations fréquentes des gènes déterminant la structure primaire des γ-globulines [1].

Smithies [2] a envisagé un mécanisme particulier de dédoublement du DNA de ces gènes permettant de prévoir de telles mutations somatiques.

A ce sujet, il faut remarquer deux restrictions :

1° Ces mutations devraient se produire uniquement à l'intérieur d'un segment très court du gène. Elles se repercuteraient sur l'enchaînement des acides aminés d'un segment des chaînes A et B des γ-globulines qui auraient une structure particulière pour chaque spécificité anticorps. Le reste de ces deux chaînes aurait la même structure primaire dans toutes les molécules de γ-globulines d'un organisme. Cette similitude de structure d'une partie importante de la molécule est suggérée : par la communauté antigénique des γ-globulines, par leur propriété commune de réagir avec le complément, par la transmission des caractères allotypiques [3], par les interactions spécifiques devant intervenir entre les chaînes A et les chaînes B lors de l'édification de la molécule de γ-globuline.

2° Ces mutations devraient être non seulement fréquentes mais elles devraient se produire obligatoirement à chaque division cellulaire car dans le cas contraire il y aurait au départ accumulation d'un clône primitif synthétisant un anticorps d'une spécificité unique; ce clône se trouverait arbitrairement prédominant.

La recombinaison, lors de la synthèse du DNA, entre deux petits segments d'une paire de chromosomes homologues de la cellule serait un des mécanismes possibles permettant l'édification d'une nouvelle spécificité à chaque division cellulaire. Il en résulterait la présence dans un organisme de cellules différant entre elles par la spécificité de l'anticorps que chacune pourrait synthétiser. Ultérieurement ces cellules subiraient,

indépendamment de tout antigène, divers processus de différenciation. Ces processus comprendraient entre autres :

a. L'arrêt des recombinaisons entre DNA, ceci entraînerait la stabilisation de la spécificité des anticorps synthétisés par ces cellules. Il en résulterait de nombreux clônes stables, de spécificités différentes.

b. Le début d'une synthèse limitée mais obligatoire d'anticorps par les cellules de spécificités stabilisées.

c. Le développement chez ces cellules d'un mécanisme de défense contre la lyse que pourrait déclencher le système du complément si l'antigène rencontrait l'anticorps respectif à la surface de la cellule. Les cellules ainsi protégées seraient aptes à répondre à l'antigène par la synthèse d'anticorps, les autres se lyseraient.

On pourrait envisager toutes ces dernières modifications des cellules immunologiquement compétentes comme des stades de maturation intervenant dans chaque clône quelle que soit sa spécificité anticorps et indépendamment de la présence de l'antigène.

2. Intervention de l'antigène et rôle du complément dans la synthèse des anticorps. — Malgré la diversité des anticorps et des antigènes un caractère reste commun à toute réaction entre antigènes et anticorps : c'est le déclenchement de l'interaction avec le complément. Lorsque l'antigène s'unit à l'anticorps celui-ci subirait une transition allostérique [4] lui permettant alors de fixer le premier constituant du complément C'_1; ceci n'étant que le début d'une série d'interactions avec les autres constituants du complément C'_4, C'_2, C'_3, etc. [5]. Il se produirait alors l'activation d'activités estérasiques [6] qui, lorsque révélées à la surface d'une cellule, pourraient entraîner la lyse ou la modification de la membrane de celle-ci.

On peut se demander si ces processus ont uniquement une signification pour la défense de l'organisme ou bien s'ils n'interviennent pas également dans le mécanisme de synthèse des anticorps. En effet, lorsque l'antigène rencontre l'anticorps correspondant présent à la surface de la cellule qui synthétise celui-ci, le complément devrait être également fixé et activé. Des réactions enzymatiques en chaîne seraient alors déclenchées à l'intérieur de la cellule. Un même mécanisme de contrôle de la synthèse des anticorps jouerait donc dans toutes les cellules compétentes indépendamment de la spécificité de l'anticorps qu'elles synthétiseraient. Ce mécanisme ne serait déclenché que par le déterminant antigénique correspondant à l'anticorps que la cellule synthétise. Selon l'état de maturation (de possibilité de défense contre l'activité lytique du complément) des cellules d'un clône, elles seraient soit lysées, soit stimulées, c'est-à-dire induites à se diviser et à synthétiser l'anticorps.

Les clônes synthétisant des anticorps dirigés contre des antigènes de l'organisme viendraient dès le début en contact avec ces antigènes; ils

seraient lysés et éliminés. Ce mécanisme pourrait rendre également compte de l' « effet de dose » ([7]) constaté lors de l'induction d'une tolérance ou d'une paralysie immunitaire : l'excès d'antigène entraînerait l'activation du complément à de nombreux points à la surface de la cellule. Celle-ci n'arriverait pas à réparer les nombreuses lésions induites dans ces conditions.

Notons, en outre, que d'après cette interprétation l'antigène ne traverserait pas la membrane cellulaire; il serait toujours à l'extérieur même lorsqu'il serait entraîné dans les membranes ergastoplasmiques qui ne seraient qu'un prolongement de la membrane cellulaire.

Autoanticorps et rupture de tolérance. — La formation de cellules synthétisant des anticorps capables de réagir avec des antigènes de l'organisme interviendrait pendant toute la durée de la vie; elle serait identique, à cet égard, à celle des cellules synthétisant des anticorps dirigés contre des antigènes étrangers. Il n'y aurait que la vitesse de formation de ces cellules qui diminuerait dans les deux cas avec l'âge de l'animal. Le moindre défaut dans l'élimination des cellules synthétisant des autoanticorps dès leur apparition, permettrait leur maturation et l'établissement de clônes stables. L'organisme ne serait plus alors capable de se débarrasser de ceux-ci. Le seul moyen de défense serait de surcharger ces clônes par un excès d'antigène.

Cependant, des autoanticorps pourraient être formés par un autre mécanisme. Des déterminants (sites) antigéniques de l'organisme qui réaliseraient de trop faibles interactions avec les anticorps synthétisés par certains clônes cellulaires n'activeraient pas le complément, ils ne provoqueraient ni l'élimination, ni la stimulation de ces clônes. Par contre, des antigènes étrangers possédant des sites antigéniques de structures voisines mais mieux adaptées induiraient la synthèse de ces anticorps. Ces anticorps ainsi induits pourraient réagir avec les sites antigéniques correspondants de l'organisme, ils se comporteraient comme des autoanticorps.

Une situation analogue est rencontrée dans le cas du RNA. Rappelons qu'il ne semble être antigénique que lorsqu'il est inoculé sous forme de ribosomes ([8]).

Dans le cas de la suppression de la tolérance acquise à une sérumalbumine par d'autres sérumalbumines ([9]) on peut également supposer que les sérumalbumines hétérologues stimuleraient des clônes qui auraient échappé au premier antigène à cause d'une plus faible affinité pour les anticorps respectifs.

En somme, l'induction de la tolérance immunitaire et celle de la synthèse des anticorps faisant appel, selon cette hypothèse, à des mécanismes en partie communs, il n'est pas étonnant qu'il existe des déterminants incapables de provoquer la tolérance, mais capables de réagir avec des anti-

corps. Ces déterminants seraient pour la tolérance les équivalents de ce que sont les haptènes pour l'induction de la synthèse des anticorps.

Nous ne connaissons pas exactement les substrats des activités révélées par le complément. L'influence que peuvent exercer sur les processus immunitaires la cortisone et d'autres lipides nous font supposer les complexes lipidiques de la membrane cellulaire comme première cible. Nous n'avons aucune idée non plus sur la chaîne de réactions qui conduirait d'une part à la synthèse accélérée des γ-globulines et d'autre part à une stimulation globale des cellules traduite au moins au début de l'interaction par une vitesse accrue de multiplication.

Dans toute la discussion précédente nous avons admis implicitement l'aspect « sélection clônale » de la théorie que nous avons choisie comme modèle (1). Remarquons à présent que tout ce que nous venons de dire pourrait être réservé à une population plus restreinte de cellules. Il pourrait exister en outre une deuxième catégorie de cellules non spécialisées. Ces cellules auraient leur propre gène responsable de la synthèse des γ-globulines totalement réprimé. Mais elles pourraient acquérir par contact avec des cellules de la première catégorie activées par l'antigène l'acide nucléique spécifique (l'information) nécessaire pour déterminer la structure d'un anticorps qu'elles pourraient synthétiser. Cette dernière éventualité donnerait une certaine souplesse à la théorie clônale classique et permettrait de conserver l'essentiel : l'antigène n'interviendrait pas dans la détermination des structures spécifiques des anticorps mais seulement dans la régulation de leur synthèse.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) J. Lederberg, *Sciences*, 129, 1959, p. 1649.
(2) O. Smithies, *Nature*, 199, 1963, p. 1231.
(3) J. Oudin, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 7, 1962, p. 131.
(4) J. Monod, J.-P. Changeux et F. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 306.
(5) M. M. Mayer dans E. Kabat et M. Mayer, *Experimental Immunochemistry*, 1961, p. 133, Springfield, Illinois (U. S. A.).
(6) A. L. Haines et I. H. Lepow, *J. Immunology*, 92, 1964, p. 456.
(7) J. M. Dubert dans *Tolérance Immunitaire*, C. N. R. S., Paris, 1962, p. 15.
(8) J.-P. Dandeu, G. Quash et E. Barbu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3932.
(9) W. O. Weigle, *J. Exp. Med.*, 114, 1961, p. 111.

(*Institut Pasteur, Paris*).

IMMUNOCHIMIE. — *Étude de l'incorporation des acides aminés dans les ribosomes de la rate du Lapin normal et immunisé.* Note (*) de M. **Gérassimos Pagoulatos**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans l'intention d'étudier l'incorporation des acides aminés dans un système acellulaire provenant d'un tissu réticulo-endothélial capable de synthétiser des anticorps, nous nous sommes adressé à la rate du Lapin immunisé. L'incorporation d'acides aminés marqués dans les protéines de microsomes de la rate, incubés en présence de fractions solubles de même origine, est faible, peut-être à cause de la présence dans ces dernières d'une RNase active (1). Par contre, les ribosomes de rate se révèlent capables d'incorporer des acides aminés s'ils sont incubés dans un système mixte en présence de fractions acellulaires solubles de foie [(2), (3)]. Or, il a été démontré récemment que la spécificité de la chaîne polypeptidique synthétisée au niveau des ribosomes dans un système mixte peut être orientée par certains facteurs de la fraction acellulaire soluble [(4), (5)]. Mais lorsque les ribosomes sont agrégés par leur RNA messager spécifique (ribosomes lourds), formant ainsi une unité fonctionnelle de synthèse protéique, de tels facteurs peuvent être considérés comme ayant une influence négligeable sur la spécificité de la chaîne polypeptidique synthétisée. En effet, dans ces conditions, un RNA messager synthétique (poly-uracile) n'active pas l'incorporation de phénylalanine (6), il ne modifie pas non plus l'incorporation des autres acides aminés (7); le RNA messager synthétique ne se substitue donc pas au RNA naturel.

Nous avons utilisé, pour étudier l'incorporation des acides aminés marqués dans les ribosomes de la rate du Lapin normal et immunisé, un système mixte comprenant des « ribosomes lourds » de rate en présence de fractions acellulaires solubles de foie du Rat.

Techniques. — Des lapins adultes albinos mâles de 2,5 kg environ, sont immunisés avec de l'ovalbumine cristallisée précipitée à l'alun, selon la méthode de Kabat (8). Quatre semaines au moins après la dernière injection, ils reçoivent une injection intraveineuse de rappel de 50 mg d'ovalbumine-alun. Le 5e jour suivant l'injection de rappel, les rates sont prélevées après saignée carotidienne.

Les microsomes et les fractions acellulaires solubles de rates sont préparées selon la méthode de Keller et Zamecnik (9), à cette différence près que le milieu d'homogénéisation est tamponné au Tris 0,05 M à pH 7,8 et que le surnageant de la précipitation des enzymes pH 5 est ramené à pH 7,8 : il constitue la fraction SpH 5. Pour la préparation des ribosomes, l'homogénéisation est faite en présence de 3 volumes de solution A de Littlefield et Keller, dans un homogénéiseur de Potter avec piston téflon

« lâche ». Les grosses particules sont éliminées par 10 mn de centrifugation à 20 000 g; le surnageant prélevé, mesuré, est porté à la concentration de 0,7 % en DOC.

Les ribosomes lourds sont recueillis par une centrifugation de 4 h en zone de saccharose selon la méthode de Wettstein, Staehelin et Noll ([10]) (une quantité de surnageant de la fraction mitochondriale correspondant à un poids déterminé de tissu splénique est superposée à deux zones de saccharose : 3 ml, 2 M et 4 ml, 0,5 M). Les enzymes pH 5 et la fraction SpH 5 sont préparées à partir du foie de Rat (Wistar albinos mâles). Le surnageant de la fraction microsomale est ajusté à pH 5,2, le précipité est séparé par centrifugation (enzymes pH 5) et le surnageant de la partie précipitée est ramené à pH 7,8 et dialysé (fraction SpH 5).

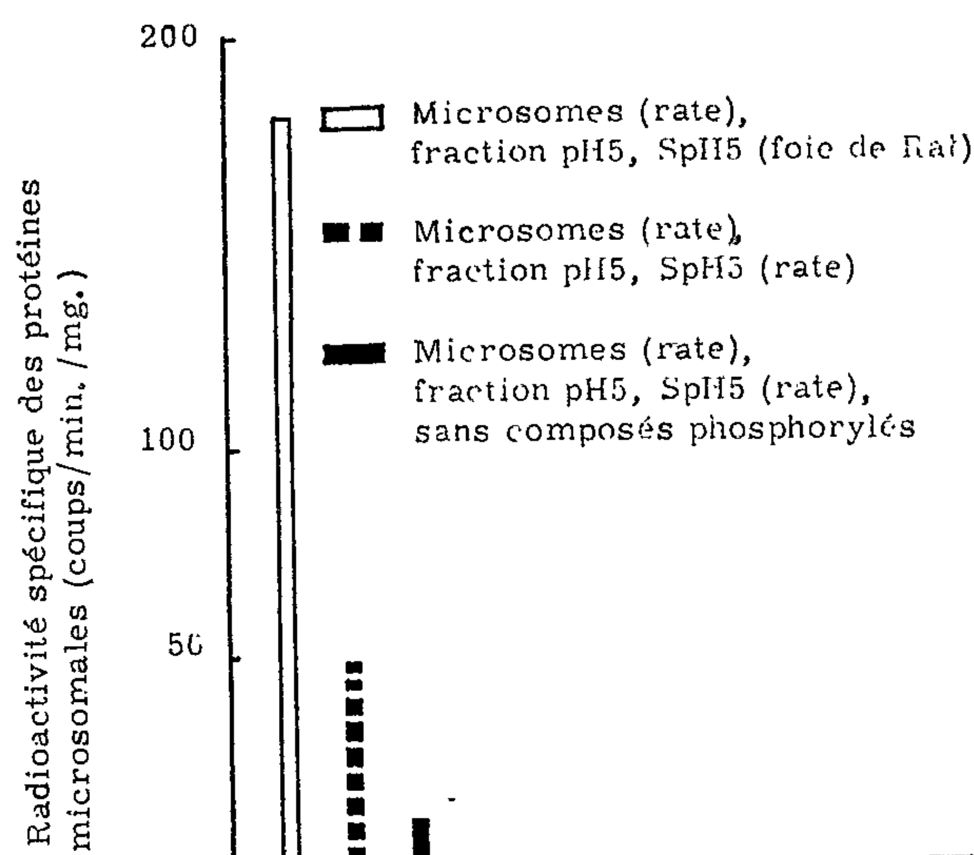


Fig. 1. — Incorporation de ^{14}C-valine et ^{14}C-glycine dans les protéines des microsomes de rate du Lapin, incubés en présence de fractions solubles (pH 5 et SpH 5) de rate et de foie du Rat. Le système complet d'incubation contient, dans un volume de 1,1 ml : une suspension de microsomes de rate correspondant à 6 mg de protéines, des enzymes pH 5 (3 mg de protéines) et SpH 5 (1 mg de protéines), 1 μmole d'ATP, 0,25 μmole de GTP, 20 μmoles de créatine-phosphate, 0,1 mg de créatine-phosphokinase, 0,5 μCi de ^{14}C-valine et 0,5 μCi de ^{14}C-glycine. L'incubation dure pendant 30 mn. Le troisième élément du graphique représente le taux d'incorporation en l'absence des composés phosphorylés.

Les incubations sont faites sous azote à 37° dans un incubateur de Dubnoff. Le milieu d'incubation contient des enzymes pH 5 et SpH 5, un donateur d'énergie sous forme d'ATP, un système générateur d'ATP (créatine phosphate-créatine-phosphokinase), du GTP, de la glycine ^{14}C-2 (10 mCi/mM) et de la DL-valine ^{14}C-4 (5 mCi/mM). La teneur en Mg^{++} reste constante (0,005 M) pendant tout le processus de séparation et d'incubation, alors que le taux de K^{+} est augmenté (0,06 M) pendant l'incubation. Le milieu est tamponné au Tris à pH 7,8. Dans les expériences

d'incorporation aux « ribosomes lourds », on ajoute du β-mercaptoéthanol à 0,002 M et un mélange des 18 acides aminés qui entrent dans la composition des γ-globulines du Lapin. Parmi ces acides aminés, seules la glycine et la valine sont marquées.

Après l'incubation, les microsomes sont séparés par une centrifugation de 90 mn à 105 000 g, leurs protéines précipitées et lavées par l'acide trichloroacétique et divers solvants organiques selon la technique de Zamecnik et coll. ([11]). La réaction d'incorporation dans les ribosomes est arrêtée en ajoutant de la soude normale.

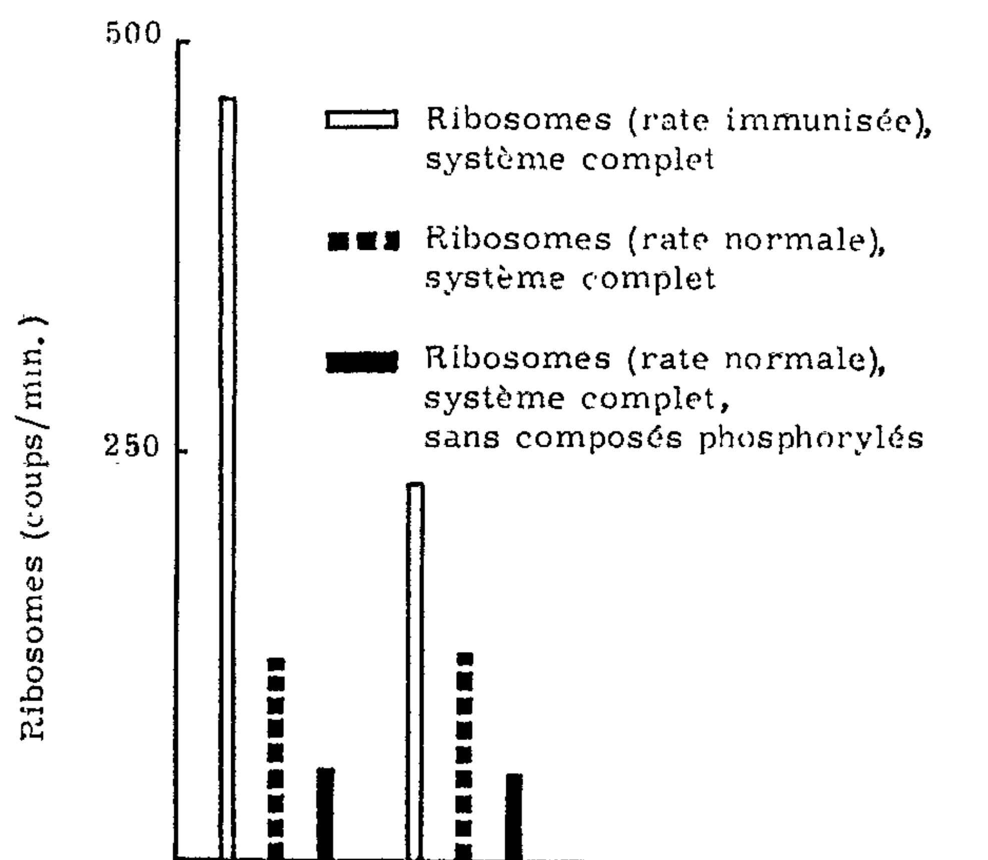


Fig. 2. — Incorporation de ^{14}C-valine et de ^{14}C-glycine dans les « ribosomes lourds » de la rate du Lapin normal et immunisé. Le système complet d'incubation contient, dans un volume de 1,1 ml : les ribosomes provenant de 1 g de tissu splénique, des enzymes pH 5 et SpH 5 correspondant respectivement à 3 et 1 mg de protéines, 1 μmole d'ATP, 0,4 μmole de GTP, 20 μmoles de créatine-phosphate, 0,1 mg de créatine-phosphokinase. Il contient en plus de 0,5 μCi de ^{14}C-valine et de 0,5 μCi de ^{14}C-glucine, un mélange de 16 autres aminoacides non marqués et du β-mercaptoéthanol à 0,002 M. L'incubation dure pendant 60 mn. Le troisième élément du graphique de chaque expérience représente le taux d'incorporation en l'absence des composés phosphorylés.

Après 1 h à la température ambiante, les protéines sont précipitées par l'acide perchlorique (2,5 N), traitement qui élimine les acides aminés liés au S-RNA ([12]). Les protéines précipitées sont lavées avec de l'acide perchlorique et des solvants organiques. La radioactivité est mesurée dans un compteur à circulation de gaz.

Résultats expérimentaux. — 1° Le graphique (*fig.* 1) montre qu'il existe une différence d'incorporation des acides aminés marqués dans les protéines microsomales de rate du Lapin immunisé, selon que ces microsomes sont incubés en présence de fractions acellulaires solubles de rate ou de foie du Rat; dans ce dernier cas, l'incorporation est trois fois plus grande.

2° Le graphique (*fig.* 2) indique que l'incorporation d'acides aminés marqués dans le système ribosomes lourds de la rate et fractions solubles de foie du Rat, pour des ribosomes provenant d'un même poids de tissu splénique, est deux à trois fois plus grande dans le cas où ces ribosomes proviennent de la rate prélevée au Lapin immunisé.

Cette différence significative d'incorporation entre la rate immunisée et la rate normale suggère que l'incorporation des acides aminés dépend bien des ribosomes actifs de la rate. Elle laisse à penser que la rate de l'animal immunisé est beaucoup plus riche en ribosomes actifs que la rate normale.

(1) H. J. Eichel et J. S. Roth, *J. Cell Biol.*, 12, 1962, p. 263.
(2) R. Rendi et T. Hultin, *Exp. Cell Research*, 19, 1960, p. 253.
(3) C. J. Wust et G. D. Novelli, *Arch. Biochem. Biophys.*, 104, 1964, p. 185.
(4) G. Schapira, P. Padieu, N. Maleknia, J. C. Dreyfus et J. Kruh, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2221.
(5) A. von der Decken, *Biochem. J.*, 88, 1963, p. 385.
(6) A. Gierer, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 148.
(7) H. R. V. Arnstein, R. A. Cox et J. A. Hunt, *Nature*, 194, 1962, p. 1042.
(8) E. A. Kabat et M. M. Mayer, *Experimental Immunochemistry*, 2e éd., Ch. C. Thomas éd., 1961, 905 pages.
(9) E. B. Keller et P. C. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 45.
(10) F. O. Wettstein, T. Staehelin et H. Noll, *Nature*, 197, 1963, p. 430.
(11) P. C. Zamecnik, R. B. Loftfield, M. L. Stephenson et J. M. Steele, *Cancer Research*, 2, 1951, p. 592.
(12) P. Berg et E. J. Ofengand, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 44, 1958, p. 78.

(*Institut Pasteur* et *Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne*
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

PATHOLOGIE. — *Établissement de souches de cellules embryonnaires diploïdes humaines chroniquement infectées par le virus de la rubéole* [1]. Note [*] de MM. **André Boué** [2] et **Stanley A. Plotkin**, présentée par M. Robert Debré.

A partir de cultures d'explants de tissus embryonnaires humains infectées par le virus de la rubéole, il est possible d'établir des souches de cellules diploïdes chroniquement infectées par le virus. La quantité de virus libéré par ces cellules se maintient régulièrement à un titre élevé pendant plusieurs mois. Des phénomènes d'interférence ont pu être mis en évidence dans ces systèmes cellulaires.

Étant donné l'affinité du virus de la rubéole pour l'embryon humain, les cultures de cellules embryonnaires humaines peuvent représenter un système *in vitro* permettant d'aborder l'étude de l'action de ce virus. Parkman [3] utilisant des cultures primaires de cellules rénales embryonnaires humaines a déjà rapporté que la multiplication du virus de la rubéole se produisait sans lésions cellulaires apparentes. Notre objectif a été d'étudier la multiplication des cellules embryonnaires humaines infectées par le virus.

Pour cette étude nous avons utilisé un système de culture organotypique mis au point par Jensen [4] : des explants (1 mm^3) sont mis en culture dans de petites boîtes de Pétri incubées dans une étuve avec 5 % de CO_2; ces explants reposent sur un disque de papier filtre à texture très lâche (papier pour sac à thé) soutenu par un support en grillage métallique. Le milieu nutritif (milieu de Eagle, deux fois concentré, dans la solution de Earle et 10 % de sérum de veau) affleure le niveau où reposent les explants. Les cellules proliférant à partir de l'explant peuvent passer à travers ce papier et elles vont se fixer au fond de la boîte de Pétri où elles forment des colonies de cellules qui, en confluant, donnent une couche monocellulaire; il est alors possible de trypsiner ces cellules et d'établir une souche cellulaire diploïde.

Des cultures de différents organes provenant d'embryons ayant deux à quatre mois de gestation (peau, muqueuse pharyngée, thymus) ont été infectées par le virus de la rubéole, une à deux semaines après l'explantation.

L'aspect morphologique et la croissance des cultures, telle qu'elle peut être appréciée par l'examen microscopique à faible grossissement, sont les mêmes dans les cultures infectées et dans les cultures témoins. Des souches cellulaires ont pu être établies simultanément à partir des cultures infectées et des cultures témoins. Ces souches cellulaires sont maintenues et divisées selon la technique de Hayflick [5] pour les cellules diploïdes humaines, un flacon de cellules donnant deux nouveaux flacons.

Trois souches cellulaires provenant de peau et de muqueuse pharyngée, infectées le 17 décembre 1963 et le 10 janvier 1964 par le virus de la rubéole, ont pu être régulièrement divisées depuis.

Le titrage du virus de la rubéole présent dans le liquide nutritif de ces souches cellulaires a été fait sur des tubes de culture de cellules rénales de singe en lignée continue : LLC-MK 2, en utilisant le phénomène d'interférence avec le virus ECHO 11 (6). Les titres de virus sont exprimés en unités interférentes 50 % par millilitre de milieu. Le titre du virus augmente progressivement lors de la première phase de la culture en explant. Dès l'établissement des souches cellulaires le titre du virus dépasse 10^4 puis va atteindre 10^5 et se maintenir autour de ce nombre (tableau).

Titre (*) du virus dans le liquide nutritif des souches cellulaires chroniquement infectées par le virus de la rubéole.

Souches.	Jours après la première trypsination (**). 6.	12.	18.	26.	35.	45.	60.	99.
E 1.1. Peau	2,7	2,7	4	4	3,5	5	5,5	–
E 12-10. Thymus	4	5	4,5	4	5,5	–	–	–
E 12-19. Pharynx	4	4,5	4,5	5	5	5	–	4,5
E 12-20. Pharynx	4	–	4	4,5	4,5	5	4,5	5,5

(*) Le titre est exprimé en unités interférentes 50 par millilitre. Tous ces titrages ont été effectués sur cellules LLC-MK 2.

(**) Entre l'inoculation du virus et la première trypsination, 29 jours se sont écoulés pour la souche E 1.1 et 26 jours pour les autres souches.

En utilisant le même protocole il nous a été possible, à partir d'embryons différents, d'établir plusieurs souches cellulaires chroniquement infectées et de les multiplier régulièrement. Différentes souches de virus ont été utilisées avec des résultats semblables.

Le problème de l'évolution de ces souches cellulaires est suivi attentivement pour voir en particulier si, comme pour les souches diploïdes normales, elles vont avoir une évolution finie et si la multiplication virale va se maintenir.

Des études d'interférence sur ces systèmes cellulaires chroniquement infectés par le virus de la rubéole nous ont montré que ces cellules étaient devenues résistantes à la superinfection par le virus de la poliomyélite et par le virus de l'herpès, mais sont toujours susceptibles au virus ECHO 11 et à la vaccine. Ces phénomènes d'interférence permettent de déceler la présence du virus de la rubéole dans les souches de cellules embryonnaires humaines.

Des études récentes (7) sur l'isolement du virus de la rubéole dans les tissus d'embryons humains au cours d'avortements consécutifs à une rubéole maternelle survenue dans les premières semaines de la gestation ont montré que la multiplication virale pouvait se poursuivre de nombreuses semaines après la date de l'éruption chez la mère. Les résultats

que nous avons pu obtenir sur des souches de cellules embryonnaires humaines montrent qu'il est possible d'obtenir *in vitro* un phénomène semblable.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Ces recherches ont été effectuées au Wistar Institute, à Philadelphie grâce à l'aide financière de la Kennedy Foundation et des National Institutes of Health (grant n° AI-017-99).

(2) Chargé de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire de la S.E.S.E.P., Château de Longchamp, Paris, 16e. Notre séjour au Wistar Institute a été possible grâce au C. N. R. S. et à la Philippe Foundation.

(3) P. D. PARKMAN, E. L. BUESCHER et M. S. ARTENSTEIN, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 111, 1962, p. 225.

(4) F. C. JENSEN, R. B. L. GWATKIN et J. D. BIGGERS, *Exp. Cell. Res.* (sous presse).

(5) L. HAYFLICK et P. S. MOORHEAD, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 585.

(6) J. A. VERONELLI, H. F. MAASSAB et A. V. HENNESSY, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 111, 1962, p. 472.

(7) *Réunion du Comité sur le vaccin contre la rubéole*, National Institutes of Health, Bethesda, 26 février 1964.

PATHOLOGIE ANIMALE. — Pæcilomyces viridis *n. sp., champignon dimorphique, agent d'une mycose généralisée de* Chameleo lateralis *Gray.* Note (*) de M. **Gabriel Segretain**, Mlle **Huguette Fromentin**, MM. **Pierre Destombes**, **Édouard-Robert Brygoo** et **André Dodin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quatre *Chameleo lateralis* provenant de Madagascar ont été spontanément atteints à Paris d'une mycose généralisée mortelle provoquée par un nouveau champignon dimorphique. *Pæcilomyces viridis* n. sp., qui prend *in vivo* une forme levure. Le parasite est décrit; il est expérimentalement pathogène pour l'animal. La source d'infection et le mode d'invasion de l'organisme sont discutés.

Sur 50 caméléons de l'espèce *Chameleo lateralis* Gray, 1831, envoyés de Madagascar à Paris pour effectuer des passages de *Trypanosoma therezieni*, Brygoo, 1963, quatre d'entre eux ont été atteints d'une mycose généralisée, provoquée par un *Pæcilomyces* qui prend *in vivo* une forme levure. Trois de ceux-ci dans un état cachectique sont morts de la maladie après avoir manifesté une anorexie totale.

Le sang est abondamment parasité et c'est sur frottis de sang prélevé à la queue que le premier diagnostic de mycose a été porté du vivant de l'animal.

Le foie et la rate sont les organes macroscopiquement les plus atteints; ils sont en général couverts de granulations blanchâtres de tailles variables.

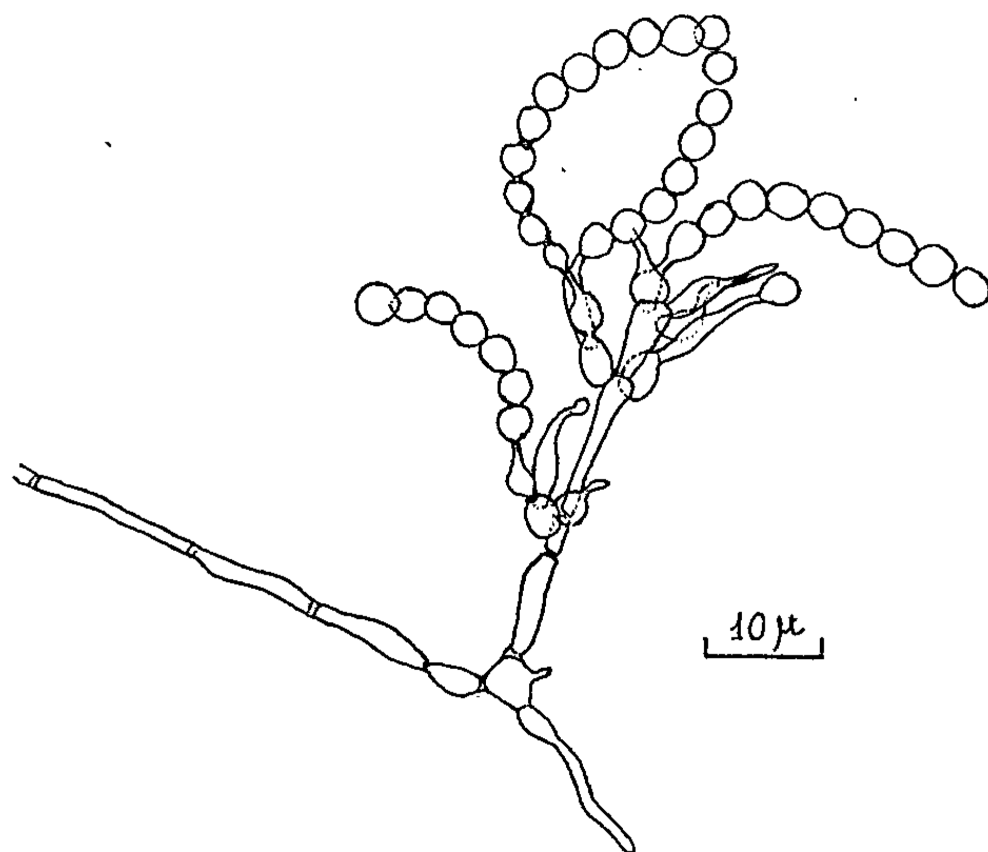
L'examen histologique révèle une atteinte miliaire de tous les organes avec une prédominance nette pour le foie et la rate. Le rein est plus discrètement touché, mais on y observe des invasions des parois vasculaires et même de véritables thromboses parasitaires. Dans les tissus, le champignon se présente sous forme de levures jointives, arrondies ou ovalaires, de 2 à 4 μ de diamètre, bourgeonnantes, parfois même multibourgeonnantes et formant à la surface du péritoine de petits amas qui prennent l'aspect de morula.

Par leur énorme multiplication et leur expansion centrifuge, ces levures constituent des nodules polycycliques dont le centre, point de départ de l'infection, subit au contraire une raréfaction parasitaire : de rares levures, d'aspect soufflé, y donnent naissance à quelques filaments irrégulièrement cloisonnés, de calibre variable, souvent effilés à leur extrémité libre. Les nodules ainsi formés truffent les organes, surtout abdominaux, donnant des images typiques de septico-pyohémie que l'on est bien obligé ici de dénommer mycohémiques.

Chameleo lateralis a été expérimentalement infecté par inoculation intrapéritonéale soit de sang ou de broyat d'organes parasités, soit d'une suspension de spores provenant d'une culture du champignon. La grenouille a également été infectée par voie péritonéale avec un broyat d'organes parasités. En revanche la souris s'est montrée réfractaire à l'inoculation.

Le champignon a été isolé du sang et des organes de quatre caméléons atteints spontanément de la maladie. Ces quatre souches sont semblable mais présentent cependant de légères différences morphologiques. La souche n° 850 de la collection du Service de Mycologie des l'Institut Pasteur est choisie comme holotype.

Sur gélose glucosée de Sabouraud à 27°, la croissance du champignon est rapide aussi bien à l'isolement qu'au repiquage. Les cultures apparaissent le 2ᵉ jour, et le 3ᵉ jour commencent à verdir au centre par production de spores vertes. Le 7ᵉ jour la colonie circulaire atteint 1,2 cm



Appareil conidien de *Pæcilomyces viridis* n. sp.
(culture sur lame de la souche n° 850 sur milieu pomme de terre-carotte gélosé).

de diamètre; elle est plate, feutrée, d'un vert mat, « glauque pur n° 3 » d'après le répertoire des couleurs de la Société française des Chrysanthémistes [1]; son bord blanc est frangé. Celui-ci tend à disparaître le 17ᵉ jour où la colonie, d'un vert un peu plus accentué (« bleu turquoise verdâtre n° 1 ») atteint 3,5 cm de diamètre, s'épaissit et se mamelonne au centre. Ce dernier caractère s'accuse après un mois de culture et des plis plus ou moins profonds et rayonnants se forment. La sporée épaisse donne un aspect poudreux à la surface de la colonie. La couleur peut rester verte ou devenir brunâtre (« glauque œillet n° 4 »). Le revers de la culture est jaunâtre puis brunâtre. Sur gélose maltosée de Sabouraud, la croissance est un peu plus rapide; sur moût de bière gélosé, la colonie un peu moins fournie reste vert glauque (sauf dans les parties desséchées qui brunissent) et est longuement frangée à la périphérie. La gélose peptone sans sucre ne permet qu'une croissance limitée et la sporée ne verdit pas mais reste d'une teinte «mastic» plus ou moins foncée. La croissance du champignon est peu abondante en surface des milieux gélosés

suivants, classés dans un ordre de prolifération fongique décroissant : maltéa, pomme de terre-carotte, czapeck et flocons d'avoine.

A 30° les colonies fongiques sont moins étendues mais plus épaisses; à 37° le champignon ne se développe pas.

Le mode de sporulation du champignon est typique du genre *Pæcilomyces*. En effet la phialide qui atteint en moyenne 10,4 μ de long est caractérisée par un corps souvent ovale ou arrondi (5,0×3,2 μ en moyenne avec des extrêmes de 3×3 μ et 8,4×2,4 μ), brusquement terminé par un long tube souvent courbé de 1,2 μ d'épaisseur sur 5,4 μ de long en moyenne. Ces tubes forment des conidies subsphériques, lisses (3,7×3,5 μ), disposées en longues chaînes courbes (*fig.* 1).

Ces phialides peuvent être fixées isolémentsur le filament, ou groupées par 2 à 4 à l'extrémité renflée d'une courte ramification, ou enfin disposées grossièrement en verticilles sur une ramification plus longue et cloisonnée.

Sur différents milieux de culture nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'asques isolés caractéristiques du genre *Byssochlamys*.

Par sa morphologie microscopique, le champignon du caméléon diffère profondément de *Pæcilomyces variotti* Bainier [2], espèce type du genre [3] : les phialides sont plus courtes, ont un corps d'un diamètre plus large et produisent des conidies subsphériques. Il se rapproche de *P. burcii* (Pollacci) dans sa description originale [4]. Mais il se distingue de ce dernier et de *P. fumosoroseus*, pathogène pour la tortue [5], par sa teinte verte. Celle-ci nous a fait hésiter à classer le champignon du caméléon dans le genre *Pæcilomyces* dont le premier caractère donné est l'absence de couleur verte. Cependant sa morphologie microscopique étant caractéristique des *Pæcilomyces*, nous le classons dans ce genre en créant pour lui une espèce nouvelle dont le nom rappelle la teinte de la colonie : *Pæcilomyces viridis* n. sp.

Nous avons cherché à déterminer la source d'infection et le mode d'invasion de l'organisme par le champignon.

Rien jusqu'ici ne permet de déceler la source d'infection. A l'Institut Pasteur de Tananarive, la maladie n'a jamais été décelée, quoique de nombreux caméléons y aient été étudiés [6]. On a noté seulement l'existence de *Candida*, *Geotrichum* et *Basidiobolus* saprophytes dans le bol fécal de caméléons normaux.

D'autre part, parmi les quatre animaux spontanément atteints de la maladie, deux qui n'avaient pas été inoculés sont morts de cette mycose trois à cinq semaines après leur arrivée de Madagascar d'où ils avaient été expédiés par avion immédiatement après leur capture. De plus à Paris tous nos efforts ont été vains pour isoler le champignon, soit de la provende des animaux (mouches, asticots, etc.), soit des cages où les animaux infectés avaient séjourné.

Quant au mode d'invasion de l'organisme, deux hypothèses sont en présence. En effet, sur coupe histologique de l'un des caméléons spontanément atteint, on observe, dans des portions d'épithélium bronchique en voie de nécrose, des filaments fongiques alors que dans le chorion sous-jacent existent des colonies uniquement formées de levures. On pourrait alors admettre que l'atteinte épithéliale de la bronche a précédé l'envahissement du chorion, témoignant d'une invasion respiratoire.

D'autre part, en 1921 Wenyon (7) décrivit, chez le caméléon, à l'examen de frottis et de coupes histologiques, un envahissement cytoplasmique des cellules de la muqueuse du cloaque par un champignon dont les éléments ovoïdes se multipliaient par bourgeonnement à la manière des levures. Il observa d'autre part dans la lumière intestinale des éléments plus allongés et même des filaments. Nous-mêmes avons pu, sur coupe histologique de l'intestin de l'un des animaux malades, trouver un léger envahissement du chorion par les levures en voie de filamentation.

On peut se demander, dans l'un ou l'autre cas, s'il s'agit du point de pénétration du champignon dans l'organisme ou, d'une filamentation normale du champignon à la surface d'une muqueuse altérée, dans un organisme déjà envahi.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) R. Oberthur et H. Dautenay, *Répertoire de couleurs*, publié par la Société française des Chrysanthémistes, 1905.

(2) G. Bainier, *Bull. Soc. Mycol. France*, 23, 1907, p. 26.

(3) K. B. Raper et C. Thon, *A Manual of the Penicillia*, The Williams and Wilkins C°, Baltimore, U. S. A., 1949.

(4) G. Pollacci, *Atti. Ist. Bot. di Pavia*, 18, 1921, p. 128.

(5) L. K. Georg, W. M. Williamson, E. B. Tilden et R. E. Getty, *Sabouraudia* 2, 1962, p. 80.

(6) E. R. Brygoo, *Contribution à la connaissance de la parasitologie des caméléons malgaches* (*Thèse Sciences*, Masson, Paris, 1963).

(7) C. M. Wenyon, *Parasitology*, 12, 1921, p. 350.

(*Institut Pasteur, Paris et Tananarive.*)

PATHOLOGIE MÉDICALE. — *Sur les cristaux observés dans des sangs vieillis de malades atteints de leucémies aiguës.* Note (*) de M. **Pierre Tanret** et Mlle **Léone Balan**, présentée par M. Léon Binet.

Il se développe lentement, dans le plasma de sujets atteints de leucémie aiguë, des cristaux dont l'étude chimique révèle la présence d'un acide ribonucléique et qui, injectés à des souris nouveau-nées (C 57-Bl 6), induisent une maladie mortelle avec anomalies cytologiques.

Si l'on conserve longtemps du sang de sujets atteints de leucémie aiguë, on observe constamment, au moins dans 12 cas sur 12 que nous avons pu étudier depuis cinq ans, une cristallisation progressive. Celle-ci se produit aussi bien dans le sang entier rendu incoagulable par citrate de sodium ou héparine, que dans le plasma de ces sangs, conservés longtemps. La date d'apparition des cristaux est variable : parfois rapide, en 15 jours; parfois beaucoup plus retardée : 3 mois, 6 mois, un an et plus. Ce sont les sangs entiers et citratés qui sont les plus lents à donner une cristallisation.

Dans ces milieux, apparaissent d'abord des agrégats protéiques, souvent de morphologie astéroïde, où il n'existe encore aucun matériel polarisant. Puis apparaissent de fines aiguilles, tantôt libres dans le milieu, tantôt au sein même des agrégats protéiques; dans les corps astéroïdes, elles se développent à la façon d'une nervure centrale. Ces formations biréfringentes augmentent de taille; libres, elles s'associent en Y, en X, en branches ramifiées, bientôt en étoiles, en oursins; dans les corps astéroïdes, on passe progressivement de la forme d'étoile à celle d'oursin. Il existe souvent, au centre des premières étoiles ou à la base de ramification des cristaux, un nodule plus réfringent. Ces cristaux ont été observés au microscope ordinaire. De 1.10^{-4} mm au départ, ils peuvent, après un temps prolongé, mesurer 1.10^{-2} mm et plus. On peut les recueillir par centrifugation et les laver dans l'eau distillée.

On ne trouve semblable cristallisation dans aucun des 12 plasmas témoins normaux et vieillis examinés; ou, plus exactement, si l'on peut parfois y rencontrer quelques cristaux, de même que chez les cirrhotiques, ils ont des propriétés chimiques et biologiques tout à fait différentes de celles des cristaux des leucémiques.

Caractères physicochimiques. — 1. Nous avons d'abord tenté l'analyse de la souche cristalline Le..., dont nous avons pu recueillir 70 mg en trois ans, provenant de 100 ml de plasma. Ainsi isolés et si l'on en juge par leur morphologie, ces cristaux paraissent absolument insolubles dans l'eau, dans les acides minéraux concentrés, dans les lessives de soude et de potasse à froid, et dans les solvants organiques (alcools, éther, chloroforme, benzène). Ils sont solubles dans l'acide trichloracétique bouillant,

dans l'acide acétique bouillant. Dans ce dernier milieu, ils recristallisent au refroidissement et c'est là le moyen de les purifier.

Pour cela, la solution acétique bouillante est additionnée de son volume d'éther sulfurique, qui provoque un abondant précipité. On se débarrasse de celui-ci par centrifugation; on recommence cette opération une dizaine de fois, en éliminant d'abord l'éther par un chauffage modéré et en rajoutant de l'acide acétique pour compenser l'évaporation. Lorsque l'addition d'éther ne provoque plus de précipité, la solution acétique est mise à cristalliser lentement à la température ordinaire. Un voile de cristaux se forme à sa surface, adhérent à la paroi du tube. Les cristaux ainsi purifiés sont partiellement solubles dans le benzène; traités par le chloroforme chaud, ils laissent un résidu insoluble (fraction A). La partie soluble dans le chloroforme (fraction B), laisse par évaporation un résidu lipidique contenant environ 0,4 % de phosphore et dans lequel l'action méthodique des différents solvants (acétone, éther, alcool, acide acétique, pyridine), permet de reconnaître des fractions phosphorées pouvant correspondre à des lécithines, des lysocithines, des céphalines, des sphingomyélines; on n'y trouve pas de cérébrosides. Il existe aussi des glycérides, des acides gras liquides à 37°; par ailleurs la réaction de Libermann y est positive. La réaction plasmale de Feulgen et la réaction pseudoplasmale de Verne y sont positives. La chromatographie de ces phosphoaminolipides confirme avec certitude la présence de lysocithines et probablement celle de lécithine, sphingomyéline, céphaline et lysocéphaline.

La fraction A comprend des cristaux monocliniques, d'autres cristaux bacilliformes et très petits, et des résidus. Les cristaux monocliniques et une partie des résidus sont solubles dans l'eau. Dans cette solution aqueuse, la réaction à la ninhydrine est positive, ainsi que celle de Pauly. Il est possible d'y former des cristaux de Florence. Par ailleurs, cette fraction contient du soufre. De plus, elle donne avec netteté une réponse positive au test de Fréderic et Chèvremont. Les diverses réactions classiques de la cystéine y sont négatives; mais, par contre, elle donne les mêmes réponses que l'ergothionéine (qui fournit la réaction de Pauly, les cristaux de Florence, et dont les cristaux sont monocliniques). La présence d'ergothionéine est donc probable dans ce milieu.

La partie insoluble dans l'eau :

a. se dissout par addition d'une faible quantité de carbonate de sodium et reprécipite par acidification;

b. traitée par la ribonucléase à neutralité, les cristaux s'y dissolvent, tandis qu'ils persistent dans la désoxyribonucléase.

Ces cristaux, obtenus après purification dans l'acide acétique, ont les caractères singuliers suivants :

1° Mis dans du sérum de cheval au 1/3 (ascite-sérum de l'Institut Pasteur) ou dans du plasma de souris normale, ou dans du plasma humain normal, ils commencent par se dissoudre; au bout d'un ou deux mois, on les voit

reparaître, mais en nombre et en volume beaucoup plus importants qu'au moment de l'ensemencement. Les échantillons témoins des mêmes milieux de culture ne donnent lieu à aucune cristallisation. Ils nous est impossible de donner le rapport pondéral entre la quantité de cristaux purs ensemencés et la quantité de cristaux purs qu'on peut obtenir; en effet, l'extraction par l'acide acétique bouillant donne un résidu aussi bien dans les milieux ensemencés que dans les échantillons témoins. Dans ces derniers, ce résidu peut être pondéralement plus importante, mais la composition chimique et les propriétés biologiques en sont différentes.

2° Les cristaux sont hémolysants aussi bien sous leur forme brute que purifiée. Cette propriété se retrouve à la fois dans la fraction A où elle est très intense, et plus faiblement dans la fraction B (lysocithines). Lors de l'hémolyse par les cristaux, on voit ceux-ci exsuder de larges flaques lipidiques (soudanophiles).

3° Ces cristaux purs possèdent des propriétés hydrolysantes qui évoquent celles des enzymes. A l'aide de tests appropriés à ces études microchimiques, on constate qu'ils semblent protéolytiques. Placés sur une lame recouverte d'une couche de blanc d'œuf coagulé dans lequel on avait incorporé deux gouttes de formol à 40 % et quatre gouttes de solution saturée de ninhydrine pour 2 ml, ils développent, après 30 mn d'incubation à 37°, un halo bleu comme la trypsine. Cette activité appartient à la fraction A.

Ils semblent lipasiques : placés sur une lame recouverte d'une mince couche de blanc de baleine, ils percent cette couche et, dès avant, empêchent le ruissellement d'une goutte d'eau à la surface de ce milieu, ailleurs imperméable. Cette propriété appartient à la fraction B.

Ils paraissent attaquer l'amidon, le transformant en dextrine, comme on peut s'en rendre compte sur un fragment de pain azyme qui, après action, donne une couleur acajou avec le réactif iodo-ioduré. Cette propriété appartient à la fraction A.

Ces cristaux purs, injectés à la dose de 0,1 mg à des souris nouveau-nées (dans les six premières heures de leur vie), appartenant à une souche (C 57-Bl 6) qui ne fait pratiquement jamais spontanément ni cancer ni leucémie, induisent dans 11 cas sur 13 une maladie mortelle en 4 à 7 semaines.

Les deux animaux survivants ont des cellules anormales dans le sang. Cette maladie se caractérise d'abord par un retard, puis un arrêt de la croissance. Les animaux pèsent à peine la moitié du poids normal. Leur sang contient des cellules anormales. A l'autopsie, le thymus est atrophié : il a à peine le volume d'une tête d'épingle, alors que, chez les témoins du même âge, il a la taille d'une grosse lentille. Dans la rate, la moelle sternale et souvent le poumon, comme dans le sang, il existe de grosses cellules qui, au May-Grünwald, ont un protoplasme flou, pâle, fragile,

un gros noyau oblong plurinucléolé, à la chromatine lâche, finement réticulée avec quelques mottes grosses et denses, souvent bourgeonnant. On n'en trouve pas dans le foie; il n'y a pas d'adénopathies.

L'injection de ces cristaux aux adultes n'a pas, jusqu'à présent, donné de résultats, mais le croisement de ces adultes entre eux a donné, dans leur descendance, certains animaux qui sont morts, soit très précocement (dans les huit premiers jours) soit entre la troisième et la septième semaine sans présenter nettement le syndrome de rabougrissement. Leurs autopsies ont montré la présence de ces cellules anormales dans les mêmes viscères que les souriceaux injectés.

2. Nous n'avons pu recueillir que quelques milligrammes de cristaux purifiés provenant des malades Ha..., Ba..., Ca.... Du point de vue chimique, ces 3 autres souches cristallines contiennent une proportion variable de lipides, une partie, insoluble dans le chloroforme, où il existe des cristaux sur lesquels la ribonucléase (et non la désoxyribonucléase) a une action dissolvante. Ces cristaux sont hémolytiques, avec une intensité différente selon les souches. Il en est de même des actions hydrolysantes, particulièrement de l'action amilolytique qui peut être nulle.

Injectés à la souris nouveau-née (C 57-Bl 6), ils induisent, comme la souche Le..., le même syndrome mortel, ceci dans 50 % des cas, avec les mêmes anomalies cytologiques. La souche Ha... a provoqué deux fois l'apparition d'une infiltration massive d'un poumon par les cellules anormales décrites. Elles étaient franchement monstrueuses et, dans un ganglion médiastinal, elles formaient un lit homogène.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(Hospice de Bicêtre et Unité de Recherche I. N. H. de l'Hôpital Paul Brousse, Villejuif, Seine.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 15 JUILLET 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **MAURICE ROY** offre en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé THERMODYNAMIQUE MACROSCOPIQUE, *Notions Fondamentales* qu'il vient de publier et s'exprime en ces termes : « Cet Ouvrage inaugure, chez Dunod, une collection intitulée *Sciences de l'ingénieur*. Celle-ci vise à être utile aussi bien à l'étudiant ou à l'enseignant qu'à l'ingénieur confirmé. Son titre répond à l'idée et au fait que la formation de l'ingénieur requiert un enseignement approprié à la nature et à l'objet de sa profession, qui est essentiellement de réalisation. Aussi les Sciences elles-mêmes doivent-elles y être présentées sous une forme aussi simple mais aussi rigoureuse que possible, tout en faisant saisir complètement la portée réelle des notions abstraites. C'est de cet esprit que s'inspire particulièrement le petit livre inaugural dont je fais hommage à l'Académie ».

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique : *Pierrelatte, Usine de séparation des isotopes de l'uranium.*

2° Academie i Republicii Populare Romîne : *Le IIIe Congrès International de Pathologie infectieuse, Communications.*

3° Id. *Geometrie Diferentială neeuclidiană*, par N. MIHĂILEANU.

4° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Karélie : *Kamennie stroitel'nie materiali Karelii* (*Pierres à bâtir en Karélie*), par PETR ALEKSEEVITCH BORISOV.

5° Académie des Sciences de Géorgie : *Rasmimep'nii pokrov sokro'ichtchnitsa naroda* (*Le tapis végétal, trésor national*), par N. N. KETSXO'EPI.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du **Comité National Français de Mécanique**, la délégation française à l'**Assemblée Générale de l'Union Internationale de Mécanique théorique et appliquée** qui se tiendra à Munich à l'occasion du **XIe Congrès International de Mécanique appliquée** du 31 août au 5 septembre 1964, est ainsi composée :

M. **Maurice Roy**, Membre de l'Académie, Chef de la Délégation; MM. **Georges Darrieus**, Membre de l'Académie; **Robert Mazet**, Correspondant; **Jean Biarez**, **Jean-Charles Bonnin**, **Louis Brun**, **Pierre Carrière**, **Gabriel Chabert d'Hieres**, **Raymond Chaleat**, **Raymond Comolet**, **Gabriel Coupry**, **Étienne Crausse**, **Antoine Craya**, **Jean-Sébastien Darrozes**, **Nguyen Duc Lam**, **M. Duvaut**, **Wiktor Eckhaus**, **Jean Fabri**, **Alexandre Favre**, **Jean Ferrandon**, **Jean-P. Fohr**, **André Fortier**, **Jean Gaviglio**, **Paul Germain**, **Jean-Pierre Guiraud**, **Julien Kravtchenko**, **Henri Le Boiteux**, **Jean Mandel**, **Maréchal**, **Roger Michel**, **René Moreau**, **Thibaud Moulin**, **Fernand Parsy**, **Jean-Laurent Peube**, **Yves Poirier**, **Dragos Radenkovic**, **Lucien Santon**, **Maurice Sirieix**, **Pierre-Marcel Sirieys**, **Charles Vives**.

La séance est levée à 16 h 30.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ARITHMÉTIQUE. — *Méthodes d'approximations successives en arithmétique élémentaire.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bauer**, présentée par M. René Garnier.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons étudié les suites ou sériales $\alpha_{a,\ldots,l}(s)$ et $\beta_{a,\ldots,l}(r)$ des entiers qui ne sont multiples d'aucun des entiers $a, \ldots, l$ donnés, ou qui sont multiples d'un ou plusieurs de ces entiers. Nous avons notamment calculé leurs termes par des méthodes d'approximations successives, en fonction de leurs rangs.

Nous avons apporté dans une Note plus récente ([2]), grâce à l'introduction d'une hypothèse (H_1), des compléments aux résultats obtenus, en nous plaçant plus particulièrement au point de vue de la théorie des sériales α.

Nous poursuivons du point de vue de la théorie des sériales β l'étude de ces compléments, en introduisant symétriquement à (H_1) une hypothèse (H_2).

1. Pour tout entier N, posons

$$\Sigma\rho_\Gamma = r \qquad \left(\rho_\Gamma = \left[\frac{N}{\Gamma}\right]\right),$$

ce qui est compatible avec la définition du rang r des termes des sériales β_1 (I, 2.) Posons aussi

$$\sigma_\Gamma = N - \rho_\Gamma \tag{1}$$

d'où nous déduisons

$$N = r + \Sigma\sigma_\Gamma. \tag{2}$$

D'après I, (5), la relation (1) peut encore s'écrire

$$\sigma_\Gamma = s + \Sigma'\rho_\Gamma \tag{3}$$

ou encore, en appliquant les égalités II, (1) et II, (2),

$$\sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma - \frac{r + \Sigma\sigma_\Gamma - x_\Gamma}{\Gamma} \tag{4}$$

et

$$\sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma - \frac{\sigma_\Gamma - x_\Gamma}{\Gamma - 1}. \tag{5}$$

Désignons par $\sigma_{\Gamma_{(1)}}$ le second membre de (5), et remplaçons-y chaque σ_Γ par son expression donnée par cette même égalité (5). Nous obtenons une nouvelle expression σ_{Γ_2} de σ_Γ. Si nous recommençons $n-2$ fois cette substitution, nous obtenons une expression $\sigma_{\Gamma_{(n)}} = \sigma_\Gamma$.

Soit $\pi_{n,\Gamma}$ l'expression définie par la relation de récurrence

$$\pi_{n,\Gamma}=\pi_{n-1,\Gamma}+\pi_{n-2,\Gamma}\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)+\pi_{n-3,\Gamma}\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^2+\ldots+(-1)^{n-2}\pi_{1,\Gamma}\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^{n-2}$$
$$+(-1)^{n-1}\pi_{0,\Gamma}\Sigma\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^{n-1}+(-1)^n\left(\frac{1}{\Gamma-1}\right)^n,$$

avec

$$\pi_{0,\Gamma}=1,\qquad \pi_{1,\Gamma}=1-\frac{1}{\Gamma-1}\ \text{(3)}.$$

Faisons l'hypothèse (H_2) que $\pi_{n,\Gamma}$ tende vers zéro quand n augmente indéfiniment.

Il en résulte, par un raisonnement analogue à celui de II, 1, que les coefficients de chaque σ_Γ dans $\sigma_{\Gamma,n}$ tendent vers zéro. On en déduit alors la formule suivante de σ_Γ :

$$(6)\qquad \sigma_\Gamma=\left(1-\frac{1}{\Gamma}\right)\left[r+\frac{x_\Gamma}{\Gamma-1}+\Sigma\left[\left(r+\frac{x_\Gamma}{\Gamma-1}\right)\lim(\pi_{0,\Gamma}+\pi_{1,\Gamma}+\ldots+\pi_{n,\Gamma}+\ldots)\right]\right]$$

et, comme

$$N=\frac{\Gamma\sigma_\Gamma-x_\Gamma}{\Gamma-1},$$

$$(7)\qquad N=r+\Sigma\left[\left(r+\frac{x_\Gamma}{\Gamma-1}\right)\lim(\pi_{0,\Gamma}+\pi_{1,\Gamma}+\ldots+\pi_{n,\Gamma}+\ldots)\right].$$

Par la méthode employée au paragraphe 1 de II, nous établissons l'égalité

$$(8)\qquad \lim(\pi_{0,\Gamma}+\pi_{1,\Gamma}+\ldots+\pi_{n,\Gamma}+\ldots)=\frac{1-\frac{1}{\Gamma}}{\Sigma\frac{1}{\Gamma}},$$

d'où l'identité

$$(9)\qquad N=r+\Sigma\left[\left(r+\frac{x_\Gamma}{\Gamma-1}\right)\frac{1-\frac{1}{\Gamma}}{\Sigma\frac{1}{\Gamma}}\right].$$

Les résultats précédents sont subordonnés à l'hypothèse (H_2). Il est cependant possible de démontrer l'identité (9) indépendamment de cette hypothèse.

Remarquons que r est aussi égal à $\Sigma(N-x_\Gamma)/\Gamma$.

Appliquons alors à partir de l'égalité

$$N=N_{(0)}=r+\Sigma\sigma_\Gamma$$

la relation de récurrence

$$N_{(i+1)}=r+N_{(i)}-\Sigma\frac{N_{(i)}-x_\Gamma}{\Gamma}.$$

Les $N_{(i)}$ restent égaux à N. Un calcul de limite permet alors de retrouver l'identité (9).

2. Si N est multiple de Γ, x_Γ est nul, et l'égalité (5) peut s'écrire

$$\sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma - \frac{\sigma_\Gamma}{\Gamma - 1}$$

ou

$$(10)_1 \qquad \sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma - \left[\frac{\sigma_\Gamma}{\Gamma - 1}\right].$$

Si x_Γ n'est pas nul, comme $0 \leqq x_\Gamma \leqq \Gamma - 1$, l'égalité (5) peut s'écrire

$$(10)_2 \qquad \sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma - \left[\frac{\sigma_\Gamma - 1}{\Gamma - 1}\right].$$

Nous noterons de toute façon

$$(10) \qquad \sigma_\Gamma = r + \Sigma\sigma_\Gamma + \left[\frac{\sigma_\Gamma - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right],$$

où η_Γ vaut par convention 0 ou 1 selon que N est multiple ou non de l'entier Γ.

Un nombre N étant donné, écrivons toutes les égalités (10) relatives à ce nombre. Il est possible que le système obtenu soit aussi vérifié par les entiers σ_Γ relatifs à des entiers différents de N, car il ne caractérise pas celui-ci.

Appliquons toutefois la méthode des approximations successives à ce système à partir d'entiers $\sigma'_{0,\Gamma}$ arbitraires, selon la relation

$$\sigma'_{n,\Gamma} = r + \Sigma\sigma'_{n-1,\Gamma} - \left[\frac{\sigma'_{n-1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right].$$

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait au paragraphe 2 de la Note II montre que, si l'on admet l'hypothèse (H_2), les approximations successives $\sigma'_{n,\Gamma}$ restent comprises dans des limites finies quand n augmente indéfiniment, et prennent successivement et périodiquement un nombre fini de valeurs.

3. De même que celui des approximations $\rho'_{n,\Gamma}$ (I, 6), le calcul des approximations successives $\sigma'_{n,\Gamma}$ peut être abrégé : choisissons $\sigma'_{0,\Gamma} = r$, et calculons successivement les entiers

$$\rho_{i+1,\Gamma} = \rho_{i,\Gamma} - (\Gamma - 1)\left[\frac{\rho_{i,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] + r - \Sigma\left[\frac{\rho_{0,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \ldots$$
$$- \Sigma\left[\frac{\rho_{i-1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \left[\frac{\rho_{i,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right],$$

avec $\rho_{0,\Gamma} = r$.

L'approximation $\sigma'_{n,\Gamma}$ est aussi égale à la somme

$$\sigma'_{n,\Gamma} = nr - (n-1)\Sigma\left[\frac{\rho_{0,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - (n-2)\Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \ldots - \Sigma\left[\frac{\rho_{n-2,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right]$$
$$+ r - \left[\frac{\rho_{0,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \left[\frac{\rho_{1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \ldots - \left[\frac{\rho_{n-2,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right] - \left[\frac{\rho_{n-1,\Gamma} - \eta_\Gamma}{\Gamma - 1}\right].$$

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3098, désignée ici par I.

(2) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 15, désignée ici par II, et dont nous conservons les notations.

(3) Comme $\varphi_{n,\Gamma}$ (II), $\pi_{n,\Gamma}$ peut se mettre sous la forme d'un produit *fictif* de n facteurs non commutatifs

$$\begin{aligned}\pi_{n,\Gamma} &= \left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma - 1}\right]\left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}} - 1}\right]\left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}} - 1}\right]\cdots\left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}} - 1}\right] \\ &= \left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma - 1}\right]\left[\Sigma(1) - \frac{1}{\Gamma_{\text{fictif}} - 1}\right]^{(n-1)},\end{aligned}$$

produit qui se développe de la gauche à la droite, où les sommes, à l'intérieur de chaque facteur, ne sont pas associatives, où $1 = \Sigma(1)$ est considéré comme une somme

$$\Sigma F(\Gamma) = F(a) + F(b) + \ldots + (-1)^{k+1} F(\Gamma_{a,\ldots,l}),$$

avec $F(\Gamma) = 1$ quel que soit Γ, et où $[1/(\Gamma_{\text{fictif}} - 1)]^p$, $1 \leq p \leq n - 1$, prend par convention la valeur

$$\left(\frac{1}{a-1}\right)^p, \quad \left(\frac{1}{b-1}\right)^p, \quad \ldots \quad \text{ou} \quad \left(\frac{1}{\Gamma_{a,\ldots,l} - 1}\right)^p,$$

selon que le terme qu'il multiplie immédiatement sur sa gauche est une fonction de a, de b, ..., ou de $\Gamma_{a,\ldots,l}$.

(6, *place du Panthéon, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE. — *Décompositions matricielles et homomorphismes d'un demi-groupe*. Note (*) de M. GÉRARD LALLEMENT, présentée par M. René Garnier.

Les familles de sous-demi-groupes définissant les homomorphismes d'un demi-groupe sur un demi-groupe complètement o-simple, sont caractérisées par des propriétés portant sur leur réunion, par l'intermédiaire des décompositions matricielles.

1. DÉFINITION 1.1. — *On appelle* o-*bande rectangulaire* ([4]), *un demi-groupe* B, *avec zéro, tel que :*

1° $\forall a, b \in B$, $aba = a$ *ou* o;

2° $\forall a, b \in B$, $a \neq 0$ *et* $b \neq 0$, $\exists x \in B : axb \neq 0$.

Un tel demi-groupe est complètement o-simple, et ses sous-groupes maximaux sont les idempotents. B est donc isomorphe à un demi-groupe régulier de matrices de Rees, sur le groupe avec zéro : $\{e, 0\}$ ([1]) (§ 3.1). Dans la suite, nous supposerons que B est caractérisé, à un isomorphisme près, par sa matrice médiane P. Toute image homomorphe propre d'une o-bande rectangulaire de matrice P, est une o-bande rectangulaire de matrice $\overline{P}$, contractée de P, c'est-à-dire déduite de P par identification de lignes identiques, de colonnes identiques. Une o-bande rectangulaire dont la matrice a des lignes différentes, des colonnes différentes est dite irréductible. Ses seuls homomorphismes sont les isomorphismes (permutations de lignes entre elles, de colonnes entre elles), et l'homomorphisme trivial.

Si un demi-groupe D, quelconque, a pour image homomorphe une o-bande rectangulaire B, l'équivalence d'homomorphisme $\mathfrak{M}$, définit sur D une décomposition en classes; l'une d'elles, correspondant au zéro de B, est un idéal bilatère premier W ([3]).

DÉFINITION 1.2. — *Soit* W *un idéal bilatère premier d'un demi-groupe* D. *Une congruence* $\mathfrak{M}$ *sur* D — *ainsi que la décomposition correspondante — est dite* W-*matricielle si :*

1° W *est une classe modulo* $\mathfrak{M}$;

2° $\forall a, b \in D : aba \notin W \Rightarrow aba \equiv a \ (mod.\ \mathfrak{M})$.

THÉORÈME 1.1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un demi-groupe* D *admette une décomposition* W-*matricielle, est que l'idéal premier* W *vérifie :* (C) $abc \in W \Rightarrow ab \in W$ *ou* $bc \in W$. *La congruence* W-*matricielle la moins fine coïncide avec l'équivalence principale* [([2]), p. 233] *associée au complexe réflectif* $H = \{x; x \in D : x^2 \notin W\}$.

On vérifie en effet, que dans une o-bande rectangulaire — et même dans un demi-groupe complètement o-simple — $abc = 0 \Rightarrow ab = 0$ ou $bc = 0$, d'où la condition nécessaire. Pour la condition suffisante, on montre que H est réflectif, de résidu W, et que l'équivalence principale P_H vérifie 2° de la définition 1.2. H est aussi saturé modulo P_H : dans D/P_H l'équivalence

principale définie par l'ensemble des idempotents non nuls, est l'égalité et D/P_H est une o-bande rectangulaire irréductible.

Dans la suite W sera toujours un idéal premier vérifiant la condition (C).

DÉFINITION 1.3. — *Une équivalence $\mathcal{R}$ est dite W-zéro à gauche, si elle est régulière à gauche, si W est une classe modulo $\mathcal{R}$, et si :* $\forall x, y \in D$, $xy \notin W \Rightarrow xy \equiv x \pmod{\mathcal{R}}$. On définit symétriquement une équivalence $\mathcal{L}$, W-zéro à droite.

THÉORÈME 1.2. — *L'intersection d'une équivalence W-zéro à gauche, et d'une équivalence W-zéro à droite est une congruence W-matricielle. Réciproquement, toute congruence W-matricielle peut s'écrire, avec unicité, comme intersection de deux équivalences du type précédent.*

L'équivalence principale à gauche définie par W, ${}_W P$ est la moins fine équivalence W-zéro à gauche. Posons $a \equiv b \pmod{{}_W\Sigma}$ si et seulement si il existe $a_1, a_2, \ldots, a_n$ dans D, tels que $aD-W \mid a_1D-W \mid \ldots \mid a_nD-W \mid bD-W$, ou bien a et b sont dans W. (Le signe $\mid$ indique que les ensembles de part et d'autre se coupent).

THÉORÈME 1.3. — *Sur un demi-groupe contenant un idéal W, l'équivalence ${}_W\Sigma$ est la plus fine équivalence W-zéro à gauche.*

La congruence $\mathcal{B}(W) = {}_W\Sigma \cap \Sigma_W$ est donc la plus fine congruence W-matricielle sur D.

2. Dans ce paragraphe, nous utilisons les décompositions précédentes pour l'étude des homomorphismes d'un demi-groupe D, sur un demi-groupe complètement o-simple. Des conditions d'existence de tels homomorphismes sont données par le théorème 1.1. Le théorème 1.3 indique que pour un idéal W donné, il existe un ou des demi-groupes complètement o-simples images, dont la matrice est de format maximal : celui de la matrice de $D/\mathcal{B}(W)$. D'après ([3]) les homomorphismes envisagés peuvent être définis par les intersections des équivalences principales associées à une famille régulière, forte, de sous-demi-groupes faiblement unitaires, dont la réunion K est équirésiduelle avec un résidu premier [conditions (L)].

THÉORÈME 2.1. — *Si une famille de sous-demi-groupes vérifie les conditions* (L), *leur réunion* K *a les propriétés suivantes :* 1° K *est un complexe réflectif* ($ab \in K \Rightarrow ba \in K$)*; son résidu* W *est un idéal premier vérifiant* (C). 2° *Il existe une équivalence W-zéro à gauche $\mathcal{R}$ dont les classes sont* $R_i (i \in I)$ *et* W, *une équivalence W-zéro à droite $\mathcal{L}$ dont les classes sont* $L_\lambda (\lambda \in \Lambda)$ *et* W, *telles que* $\forall i \in I$, $K \cap R_i$ *est un sous-demi-groupe unitaire à droite* [([2]), p. 91], $\forall \lambda \in \Lambda$, $K \cap L_\lambda$ *est un sous-demi-groupe unitaire à gauche. Réciproquement, tout complexe* K *vérifiant* 1° *et* 2° *est réunion de sous-demi-groupes vérifiant les conditions* (L).

Une famille de sous-demi-groupes vérifiant (L) définit un homomorphisme de D sur un demi-groupe complètement o-simple $\overline{D}$. K a pour image l'ensemble $\overline{E}$ des idempotents non nuls de $\overline{D}$. Les propriétés indiquées pour K se déduisent de propriétés analogues de $\overline{E}$, d'où la première partie

du théorème. Pour montrer la réciproque, on utilise comme famille de sous-demi-groupes, celle formée par les traces sur K des classes de $\mathcal{R} \cap \mathcal{L}$; si l'on désigne par $C_{i\lambda}$ les classes autres que W, on remarquera que $D = W + \sum_{\substack{i \in I \\ \lambda \in \Lambda}} C_{i\lambda}$, $C_{i\lambda} C_{j\mu}$ étant contenu dans W ou dans $C_{i\mu}$, selon que $C_{j\lambda}^{2}$ est ou non, contenu dans W.

Une congruence W-matricielle $\mathcal{M} = \mathcal{R} \cap \mathcal{L}$ vérifiant les propriétés 2° du théorème 2.1, relativement à un complexe K qui vérifie 1°, est dite *liée* à K; de même, pour la matrice de $D/\mathcal{M}$. Les homomorphismes d'un demi-groupe sur un demi-groupe complètement o-simple sont donc associés biunivoquement au couple formé par un complexe K et une matrice liée à K contractée de celle de $D/\mathcal{B}(W)$.

THÉORÈME 2.2. — *Pour qu'il existe une congruence* W-*matricielle liée à un complexe* K, *il faut et il suffit que la plus fine congruence* W-*matricielle*, $\mathcal{B}(W)$, *le soit.*

D'après ce théorème, K est la réunion d'une famille $\mathcal{S}$ de sous-demi-groupes, qui sont les traces sur K des classes de $\mathcal{B}(W)$. Le demi-groupe complètement o-simple homomorphe à D, défini par $\mathcal{S}$, $D/\mathcal{S}$, apparaît comme l'image homomorphe *maximale* complètement o-simple définie à l'aide du complexe K. La détermination des congruences sur $D/\mathcal{S}$ complète la recherche de toutes les autres images homomorphes de D, définies par K.

Soit donc $D \simeq \mathcal{M}^0(G; I, \Lambda; P)$ [1], (§ 3.1) un demi-groupe complètement o-simple dont les $\mathcal{H}$-classes de Green sont notées $H_{i\lambda}$. Pour tout complexe K de D, on note $K_{i\lambda}$ les complexes du groupe avec zéro G^0 tels que : $x \in K_{i\lambda} \Rightarrow (x; i, \lambda) \in K \cap H_{i\lambda}$. On démontre que :

THÉORÈME 2.3. — *Un complexe* K *d'un demi-groupe complètement* o-*simple*, $\mathcal{M}^0(G; I, \Lambda; P)$ *vérifie les propriétés* 1° *et* 2° *du théorème* 2.1, *et est appelé alors normal, si et seulement si : a.* K *ne contient pas* o *et* $p_{\lambda i}$ *est nul si et seulement si* $K \cap H_{i\lambda}$ *est vide; b. pour tout* $i \in I$ *et* $\lambda \in \Lambda$ *tels que* $p_{\lambda i} \neq 0$, $p_{\lambda i} K_{i\lambda} = N$, *où* N *est un sous-groupe normal de* G.

Pour déterminer les congruences o-matricielles liées à un complexe K normal, on utilise les notions suivantes :

On appelle « extraits » de la matrice P, les éléments de G de la forme : $p_{\mu i}\, p_{\lambda i}^{-1}\, p_{\lambda j}\, p_{\mu j}^{-1}$, avec $i, j \in I$ et $\lambda, \mu \in \Lambda$. Un extrait sera noté brièvement $\begin{pmatrix} i & j \\ \lambda & \mu \end{pmatrix}$. Une partition p de I est dite liée au sous-groupe normal N de G, si $i\, p\, j$ implique que :

1. $\forall \lambda \in \Lambda$, $\quad p_{\lambda i} = 0 \Leftrightarrow p_{\lambda j} = 0$;
2. $\forall \lambda, \mu \in \Lambda$, $\quad \begin{pmatrix} i & j \\ \lambda & \mu \end{pmatrix} \in N$.

On définit de même une partition π de Λ liée à N.

THÉORÈME 2.4. — *Soit* K *un complexe normal d'un demi-groupe complètement* o-*simple* $\mathcal{M}^0(G; I, \Lambda; P)$ *et* N *le sous-groupe normal de* G *qui lui est associé. Toute congruence* o-*matricielle liée à* K *définit une partition* p *de* I, *et une partition* π *de* Λ *liées à* N *et réciproquement.*

Les résultats concernant les homomorphismes d'un demi-groupe D sur un demi-groupe complètement o-simple $\overline{D}$ présentent des simplifications intéressantes lorsque $\overline{D}$ est d'un type particulier. Par exemple, si $\overline{D}$ est le produit cartésien d'un groupe par une bande rectangulaire [([1]), p. 25], c'est-à-dire un demi-groupe complètement simple dont tous les extraits de matrice sont égaux à l'unité, le complexe K du théorème 2.1 est un sous-demi-groupe réflectif, net et unitaire; toute congruence matricielle sur D est alors liée à K. Si $\overline{D}$ est un demi-groupe de Brandt, c'est-à-dire un demi-groupe complètement o-simple « o-simplifiable » ($ax = bx \neq 0$ ou $xa = xb \neq 0$ implique $a = b$) ([1]) (§ 3.3), on démontre que l'équivalence d'homomorphisme coïncide avec l'équivalence principale P_K. K est un complexe réflectif de résidu premier, semi-stable ($x \in K \Rightarrow \forall n \in N\ x^n \in K$), fort et unitaire (propriétés caractéristiques). La seule congruence W_K-matricielle liée à K, est alors la moins fine.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) A. H. CLIFFORD et G. B. PRESTON, *The algebraic theory of semigroups*, vol. I, American Mathematical Society, 1961.

([2]) P. DUBREIL, *Algèbre*, 1, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

([3]) G. LALLEMENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3609.

([4]) Les résultats de ce paragraphe ont été obtenus également par M. Petrich. Ils seront développés ultérieurement dans un article commun.

(14, *allée Georges Braque, Fresnes, Seine.*)

ALGÈBRE. — *Produit cartésien de demi-groupes complètement simples.* Note (*) de M. **Mario Petrich**, présentée par M. René Garnier.

Conditions nécessaires et suffisantes pour que le o-produit cartésien d'un nombre quelconque de demi-groupes soit complètement o-simple. Conditions analogues pour qu'un produit cartésien de demi-groupes soit complètement simple.

Soient S_k, $k \in K$, des demi-groupes contenant plus d'un élément, et soit K un ensemble d'indices contenant plus d'un élément. Soit Z l'ensemble des indices k tels que S_k ait un élément zéro, noté par o_k. On notera par ΠS_k (tous les produits qui apparaîtront seront effectués par rapport au même ensemble K d'indices) le *produit cartésien* des demi-groupes S_k avec la multiplication par composantes. Si Z n'est pas vide, on notera par $\Pi^0 S_k$ le o-*produit cartésien* des demi-groupes S_k qui est le demi-groupe quotient de Rees ([1]) de ΠS_k modulo l'idéal

$$\{ (a_k) \in \Pi S_k; \quad a_r = o_r \text{ pour un certain } r \in Z \} \quad ({}^{2}).$$

On considère donc $\Pi^0 S_k$ comme le demi-groupe ΠS_k dont chaque élément (a_k) tel que $a_r = o_r$ pour un certain $r \in Z$, est identifié avec l'élément zéro de $\Pi^0 S_k$.

Si pour tout $k \in Z$, $S_k = \mathcal{M}^0(G_k; I_k, \Lambda_k; P_k)$ et pour tout $k \notin Z$, $S_k = \mathcal{M}(G_k; I_k, \Lambda_k; P_k)$, où $P_k = (p_{\lambda_k i_k})$ ([3]), alors en notant $H_k = G_k \cup \{o_k\}$ si $k \in Z$ et $H_k = G_k$ si $k \notin Z$, on notera par ΠP_k la matrice $(p_{(\lambda_k)(i_k)})$ où $(\lambda_k) \in \Pi \Lambda_k$, $(i_k) \in \Pi I_k$, $p_{(\lambda_k)(i_k)} \in \Pi^0 H_k$ si Z n'est pas vide, $p_{(\lambda_k)(i_k)} \in \Pi G_k$ si Z est vide; pour tout $r \in K$, la r-composante de $p_{(\lambda_k)(i_k)}$ est égale à $p_{\lambda_r i_r}$. La régularité de la matrice ΠP_k résulte de la régularité de tous les P_k.

Théorème 1 ([2]). — *Si Z n'est pas vide,* $S_k = \mathcal{M}^0(G_k; I_k, \Lambda_k; P_k)$ *pour tout* $k \in Z$ *et* $S_k = \mathcal{M}(G_k; I_k, \Lambda_k; P_k)$ *pour tout* $k \notin Z$, *alors* $S = \Pi^0 S_k$ *est isomorphe à* $T = \mathcal{M}^0(\Pi G_k; \Pi I_k, \Pi \Lambda_k; \Pi P_k)$.

Nous avons déjà remarqué que la matrice ΠP_k est régulière et par conséquent, T est un demi-groupe complètement o-simple. Les éléments de S peuvent s'écrire sous la forme $((a_k; i_k, \lambda_k))$ où $a_k \in H_k$, $i_k \in I_k$, $\lambda_k \in \Lambda_k$ pour tout $k \in K$ et où $((a_k; i_k, \lambda_k)) = o$ si et seulement si $a_r = o_r$ pour un certain $r \in Z$, avec la multiplication

$$(1) \qquad ((a_k; i_k, \lambda_k))((b_k; j_k, \mu_k)) = ((a_k p_{\lambda_k j_k} b_k; i_k, \mu_k)).$$

D'autre part, les éléments de T peuvent s'écrire sous la forme : $((a_k); (i_k), (\lambda_k))$ où $(a_k) \in \Pi^0 H_k$, $(i_k) \in \Pi I_k$, $(\lambda_k) \in \Pi \Lambda_k$ et $((a_k); (i_k), (\lambda_k)) = o$ si et seulement si $a_r = o_r$ pour un certain $r \in Z$, avec la multiplication

$$(2) \qquad \begin{aligned} &((a_k); (i_k), (\lambda_k))((b_k); (j_k), (\mu_k)) \\ &\quad = ((a_k) p_{(\lambda_k)(j_k)} (b_k); (i_k), (\mu_k)) \\ &\quad = ((a_k)(p_{\lambda_k j_k})(b_k); (i_k), (\mu_k)) = ((a_k p_{\lambda_k j_k} b_k); (i_k), (\mu_k)). \end{aligned}$$

La fonction f associant à chaque élément $((a_k; i_k, \lambda_k))$ de S l'élément $((a_k); (i_k), (\lambda_k))$ de T est une bijection entre S et T et d'après les formules (1) et (2), f est aussi un homomorphisme.

Théorème 2. — *Si* Z *n'est pas vide et si* $S = \Pi^0 S_k$ *est complètement* o-*simple, alors* S_k *est complètement* o-*simple pour tout* $k \in Z$ *et* S_k *est complètement simple pour tout* $k \notin Z$.

Par hypothèse $S = \mathfrak{M}^0(G; I, \Lambda; P)$. Nous allons montrer que *chaque demi-groupe* S_k *est la réunion de ses idéaux à droite non nuls minimaux;* par symétrie on obtient le même résultat pour le idéaux à gauche; ces deux faits entraîneront que S_k est complètement o-simple ou complètement simple selon que $k \in Z$ ou $k \notin Z$.

Les idéaux à droite non nuls minimaux de S sont de la forme :

$$R_i = \{ (a; i, \lambda);\ a \in G \cup \{o\},\ \lambda \in \Lambda \}$$

pour $i \in I$. Soit $r \in K$ quelconque; posons :

$$R_{ir} = \{ x_r \in S_r;\ \text{pour tout } k \neq r \text{ il existe } x_k \in S_k \text{ tel que } x_k \neq o_k \text{ si } k \in Z \text{ et } (x_k) \in R_i \}.$$

Alors R_{ir} est un idéal à droite non nul de S_r. Soit M_r un idéal à droite non nul de S_k contenu dans R_{ir}, et soient $x_r \in M_r$ et $y_r \in R_{ir}$ des éléments quelconques non nuls. Puisque $M_r \subseteq R_{ir}$, pour tout $k \neq r$, il existe des éléments non nuls x_k et y_k tels que (x_k) et $(y_k) \in R_i$. Par conséquent $(x_k) = (a; i, \lambda)$ et $(y_k) = (b; i, \mu)$ ou $a \neq o$, $b \neq o$. Il existe $j \in I$ tel que $p_{\lambda j} \neq o$, d'où

$$(a; i, \lambda)\,(p_{\lambda j}^{-1} a^{-1} b; j, \mu) = (b; i, \mu),$$

c'est-à-dire $(x_k)(z_k) = (y_k)$, où $(z_k) = (p_{\lambda j}^{-1} a^{-1} b; j, \mu)$. Par conséquent $x_r z_r = y_r$, ce qui entraîne $y_r \in M_r$. Il s'ensuit que R_{ir} est un idéal à droite non nul minimal de S_r. Puisque S est la réunion de ses idéaux à droite non nuls minimaux R_i, $i \in I$, S_r est la réunion de R_{ir}, $i \in I$, qui sont tous les idéaux à droite non nuls minimaux de S_r.

Corollaire. — *Si* $S = \Pi^0 S_k$ *est complètement* o-*simple, les idéaux à droite non nuls minimaux de* S *sont des* o-*produits cartésiens d'idéaux à droite non nuls minimaux des* S_k *et réciproquement.*

Théorème 3 ([4]). — *Si* $S_k = \mathfrak{M}(G_k; I_k, \Lambda_k; P_k)$ *pour tout* $k \in K$, *alors* ΠS_k *est isomorphe à* $\mathfrak{M}(\Pi G_k; \Pi I_k, \Pi \Lambda_k; \Pi P_k)$. *Inversement, si* ΠS_k *est complètement simple, alors tout* S_k *l'est aussi.*

On peut démontrer ce théorème d'une façon analogue aux démonstrations des théorèmes 1 et 2. De plus, on peut le déduire de ces théorèmes de la manière suivante. Si tout S_k est complètement simple, alors Z est vide; mais si l'on ajoute un élément o à chaque S_k, $T_k = S_k \cup \{o\}$ est complètement o-simple et l'on peut appliquer le théorème 1 à $\Pi^0 T_k$. L'ensemble V des éléments de $\Pi^0 T_k$ différents de zéro est un sous-demi-groupe de $\Pi^0 T_k$. Il en résulte que $V = \Pi S_k$ et que V est complètement simple. Pour démontrer la réciproque, on remarque d'abord que si ΠS_k

est complètement simple, aucun S_k ne possède un élément zéro. On ajoute un élément o à ΠS_k et l'on applique le théorème 2, puis on en déduit que tout S_k est complètement simple.

COROLLAIRE ([5]). — *Si* ΠS_k *est complètement simple, les idéaux à droite minimaux de* ΠS_k *sont des produits cartésiens d'idéaux à droite minimaux des* S_k *et réciproquement.*

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) A. H. CLIFFORD et G. B. PRESTON, *Amer. Math. Soc.*, Providence, 1961, p. 17.

([2]) H. J. HOEHNKE, *Monatsberichte Dt. Akad. Wiss.*, 4, 1962, p. 695-698.

([3]) A. H. CLIFFORD et G. B. PRESTON, *Amer. Math. Soc.*, Providence, 1961, p. 88.

([4]) *Ibid., cf.* exercice 8, p. 83.

([5]) Ce corollaire est vrai sous les conditions plus faibles; *voir* J. IVAN, *Mat.-fyz. časop. SAV*, 13, n° 2, 1963, p. 114-124.

(*Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania.*)

ALGÈBRE. — *Sur l'emploi de certains opérateurs linéaires.*
Note (*) de M. **Marcel Vivier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Il est possible d'écrire les équations matricielles de la forme $ax - xb = y$ d'une manière qui facilite certaines démonstrations. On trouve notamment que le théorème de Cayley-Hamilton résulte presque immédiatement de l'identité $x - x = 0$.

1. $\mathcal{M}_a$ désigne l'ensemble des matrices sur l'anneau a (et dont les opérations s'effectuent dans l'anneau a).

$(p \times q)_a$ représente la partie de $\mathcal{M}_a$ restreinte aux dimensions : p lignes, q colonnes. Par décomposition *en cases* : $(r \times r)_a$ toute matrice $\in (pr \times qr)_a$ peut être considérée comme élément de $(p \times q)_{(r\times r_a)}$. L'opération de « changement d'anneau » est distributive par rapport à l'addition et par rapport à la multiplication.

$\mathcal{B}$ représente un anneau *commutatif* quelconque muni des opérateurs 1 et -1, 1 caractérise l'application identique de $\mathcal{B}$ sur $\mathcal{B}$ et -1 transforme tout x de $\mathcal{B}$ en son symétrique $x', (x + x' = 0)$ [1].

1 et -1 commutent évidemment avec tout élément de $\mathcal{B}$, considéré comme opérateur sur $\mathcal{B}$.

2. Soit $\mu \in \mathcal{M}_a$. La matrice généralisée $\begin{vmatrix} \mu & 0 & \dots \\ 0 & \mu & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \\ & & \mu \end{vmatrix}$ qui contient n fois μ est notée $\tilde{\mathcal{J}}^n(\mu)$ et dénommée :

L'image diagonale de μ au degré n.

L'opérateur linéaire $\tilde{\mathcal{J}}^n$ est distributif à la fois par rapport à l'addition et la multiplication. Il commute avec l'opérateur de transposition ( )*. L'ensemble $\tilde{\mathcal{J}}^n(x)$, quand x parcourt a, est noté $\tilde{\mathcal{J}}(a)$.

$X \in (n \times n)_{\mathcal{B}}$ *et* $\tilde{\mathcal{J}}^n(\mathcal{B})$ *engendrent l'anneau commutatif des polynomes en* X *à coefficients dans* $\mathcal{B}$: $\mathcal{B}[X] \in (n \times n)_{\mathcal{B}}$ (selon l'usage, avec l'indéterminée λ, $\mathcal{B}[\lambda]$ représente l'anneau des polynomes sur $\mathcal{B}$).

Soit $\mu \in \mathcal{M}_a$. En substituant à chaque terme de μ son image diagonale au degré n, on obtient la matrice notée $\mathcal{J}^n(\mu)$ que nous nommerons *l'image canonique de μ au degré n.* Par une permutation convenable des lignes et par une permutation convenable des colonnes on transforme $\tilde{\mathcal{J}}^n(\mu)$ en $\mathcal{J}^n(\mu)$. $\mathcal{J}^n$ est encore distributif par rapport à l'addition et à la multiplication.

Remarque. — Par convention $\tilde{\mathcal{J}}^n_{p\times q}$ (resp. $\mathcal{J}^n_{p\times q}$) est l'opérateur $\tilde{\mathcal{J}}^n$ (resp. $\mathcal{J}^n$) restreint au module $(p \times q)_a$. *On observe que* $\tilde{\mathcal{J}}^p_{q\times q}$ *et* $\mathcal{J}^q_{p\times p}$ *commutent entre eux.*

3. *L'opérateur* $\mathcal{L}$. — $M_1, \ldots, M_q$ étant les colonnes de $M \in (p \times q)_u$, on pose

$$\mathcal{L}M = \begin{vmatrix} M_1 \\ \vdots \\ M_q \end{vmatrix} \in (pq \times 1)_u,$$

$\mathcal{L}$ est un opérateur linéaire.

Règles du produit. — Soient $A \in (p \times q)_{\mathcal{B}}$; $B \in (q \times r)_{\mathcal{B}}$

$$\mathcal{L}(AB) = \tilde{\mathcal{J}}^r(A)\, \mathcal{L}B. \tag{1}$$

Car en posant $B = |B_1 \ldots B_q|$ avec $B_i \in (q \times 1)_{\mathcal{B}}$, on a $AB = |(AB_1) \ldots (AB_r)|$, d'où (1)

$$\mathcal{L}(AB) = \mathcal{J}^p(B^*)\, \mathcal{L}A. \tag{2}$$

Car en posant $A = |A_1 \ldots A_q|$, $A_i \in (p \times 1)_{\mathcal{B}}$; $B = \|b_{ij}\|$, $b_{ij} \in \mathcal{B}$, il vient

$$\mathcal{L}(AB) = \begin{vmatrix} b_{11}A_1 + \ldots + b_{q1}A_q \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ b_{1r}A_1 + \ldots + b_{qr}A_q \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathcal{J}^p(b_{11}) & \ldots & \mathcal{J}^p(b_{q1}) \\ \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \mathcal{J}^p(b_{1r}) & \ldots & \mathcal{J}^p(b_{qr}) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_q \end{vmatrix} = \mathcal{J}^p(B^*)\, \mathcal{L}A.$$

4. *Analyse de la transformation de* $\tilde{\mathcal{J}}^n_{p\times q}$ *en* $\mathcal{J}^n_{p\times q}$. — $\mathcal{L}_{p\times q}$ étant l'opérateur $\mathcal{L}$ restreint au module $(p \times q)_{\mathcal{B}}$ nous posons pour $\Phi \in (p \times q)_{\mathcal{B}}$,

$$\mathcal{L}_{p\times q}(\Phi) = \theta_{p,q}\, \mathcal{L}_{q\times p}(\Phi)^*; \qquad \theta_{p,q} \in (pq \times pq)_z, \tag{3}$$

d'où, de (3),

$$\theta_{p,q} . \theta_{q,p} = \mathcal{J}^{pq}(1). \tag{4}$$

Revenant aux formules du paragraphe précédent on tire : de (1) et de (2) (avec $r = n$),

$$\mathcal{L}_{p\times n}(AB) = \tilde{\mathcal{J}}^n_{p\times q}(A)\, \mathcal{L}_{q\times n}(B) \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}_{n\times p}(B^* A^*) = \mathcal{J}^n_{p\times q}(A) . \mathcal{L}_{n\times q} B^*,$$

d'où aussitôt avec (3) et (4),

$$\mathcal{J}^n_{p\times q} = \theta_{n,p}\, \tilde{\mathcal{J}}^n_{p\times q}\, \theta_{q,n}, \tag{5}$$

$$\tilde{\mathcal{J}}^n_{p\times q} = \theta_{p,n}\, \mathcal{J}^n_{p\times q}\, \theta_{n,q}. \tag{6}$$

Structure de $\theta_{p,q}$. — On suppose $\theta_{p,q}$ partagée en cases ε_{ij} à p lignes et q colonnes.

Il y a évidemment q lignes de cases et p colonnes de cases $0 < i \leq q$; $0 < j \leq p$.

Théorème. — *Tous les éléments de* ε_{ij} *sont nuls à l'exception de l'élément noté ji dont la valeur est* 1.

5. M étant une matrice carrée construite sur l'anneau *commutatif* $H \in (r \times r)_{\mathcal{B}}$ le déterminant de M dans H sera noté $D_H(M)$. On pose

$$X \text{ et } T \in (p \times p)_{\mathcal{B}}, \qquad Y \text{ et } Z \in (q \times q)_{\mathcal{B}} \qquad A, B, C, D \in (r \times r)_{\mathcal{B}}.$$

Remarque préliminaire. — $|\tilde{\mathcal{J}}^q(X) - \mathcal{J}^p(Y)|$ est inclus dans $(q \times q)_{\mathcal{B}[X]}$ et $D_{\mathcal{B}}|\tilde{\mathcal{J}}^q(\lambda) - Y|$ *est le polynome caractéristique de* Y. *Nous le noterons* $\psi_Y(\lambda)$.

Il s'ensuit aussitôt que :

(7) $$D_{\mathcal{B}[X]}\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(X) - \mathcal{J}^p(Y)\right| = \psi_Y(X).$$

N. B. — Dans la suite de ce paragraphe on supposera que l'anneau $\mathcal{B}$ possède l'élément unité e.

Lemme 1. — *Si* $AC = CA$,

(8) $$D_{\mathcal{B}}\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} = D_{\mathcal{B}}|AD - CB|.$$

Corollaire. — *Si* $A, B, C, D \in H$ *l'égalité* (8) *s'écrit*

(9) $$D_{\mathcal{B}}\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} = D_{\mathcal{B}} D_H \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix}.$$

Pour $M \in (n \times n)_H$ en procédant par récurrence sur n à partir de (9), on retrouve que

(10) $$D_{\mathcal{B}}(M) = D_{\mathcal{B}} D_H(M).$$

Application. — Compte tenu du fait que $\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(X) - \mathcal{J}^p(Y)\right|$ et $\left|\mathcal{J}^q(X) - \tilde{\mathcal{J}}^p(Y)\right|$ ont le même déterminant dans $\mathcal{B}$ [grâce à (5) et (6)], on trouve

(11) $$D_{\mathcal{B}}\psi_Y(X) = (-1)^{pq} D_{\mathcal{B}}\psi_X(Y).$$

Lemme 2. — *Il suffit que* A *et* D *commutent respectivement avec* C *et* B *pour qu'au second nombre de* (8) *on puisse remplacer* AD *par* DA *et éventuellement* CB *par* BC.

Applications. — 1° $D_{\mathcal{B}}\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(XT) - \mathcal{J}^p(YZ)\right|$ ne change pas de valeur si l'on permute X et T ou Y et Z ou $\tilde{\mathcal{J}}$ et $\mathcal{J}$. De cette remarque on tire en particulier que YZ et ZY ont le même polynome caractéristique.

2° Posons

(12) $$M = \begin{vmatrix} \mathcal{J}^{pq}(e) & \mathcal{J}^p(Y) \\ \mathcal{J}^p(z) & \mathcal{J}^q(XT) \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{cases} H_1 = \mathcal{B}[XT], \\ H_2 = \mathcal{B}[TX], \end{cases}$$

on aura

(13) $$D_{H_1}(M) = D_{H_1}\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(XT) - \mathcal{J}^p(YZ)\right|, \quad \text{commutation Y, Z permise}$$

et

(14) $$D_{\mathcal{B}} D_{H_1}\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(XT) - \mathcal{J}^p(YZ)\right| = D_{\mathcal{B}} D_{H_2}\left|\tilde{\mathcal{J}}^q(TX) - \mathcal{J}^p(YZ)\right|.$$

De (14) on tire notamment que pour tout polynome φ, $\varphi(XT)$ et $\varphi(TX)$ ont même déterminant dans $\mathcal{B}$.

6. Théorème de Cayley-Hamilton. — $\mathcal{B}$ *ne disposant pas nécessairement d'élément unité nous poserons* $\mathcal{J}^n(1) = E_n$ *et nous considérerons la matrice* $A \in (p \times q)_{\mathcal{B}}$. *Les identités* $A = E_p A = A E_q$ *grâce à l'intervention des formules* (1) *et* (2) *deviennent*

$$\mathcal{E}A = \mathcal{J}^p(A^*)\,\mathcal{E}E_p = \tilde{\mathcal{J}}^q(A)\,\mathcal{E}E_q.$$

D'où, si $p = q = n$,

(15) $$|\mathcal{J}^n(A^*) - \tilde{\mathcal{J}}^n(A)|\, \mathcal{L}E_n = 0.$$

Or la matrice $M = |\mathcal{J}^n(A^*) - \tilde{\mathcal{J}}^n(A)|$ appartient à $(n \times n)_{\mathcal{B}[A]}$. Il existe donc une matrice $M_1 \in (n \times n)_{\mathcal{B}[A]}$ commutable avec M et telle que :

$$M_1 M = \tilde{\mathcal{J}}^n(D_{\mathcal{B}[A]} M).$$

Multiplions (15) à gauche par M_1, il viendra

(16) $$\tilde{\mathcal{J}}^n(D_{\mathcal{B}[A]} M) . \mathcal{L}E_n = 0 \Rightarrow D_{\mathcal{B}[A]}(M) . E_n = 0 \Leftrightarrow D_{\mathcal{B}[A]}(M) = 0.$$

Mais si le déterminant de M relativement à la partition $(n \times n)_{\mathcal{B}[A]}$ est nul, celui de sa transposée pour la même partition est également nul. Il s'ensuit que :

(17) $$D_{\mathcal{B}[A]}|\mathcal{J}^n(A) - \tilde{\mathcal{J}}^n(A)| = 0.$$

L'égalité (17) *traduit en toute généralité le théorème de Cayley-Hamilton dans un anneau commutatif quelconque.*

8. Avec les notations du paragraphe 5 on pose :

(18) $$xU - Uy = V; \quad U \text{ et } V \in (p \times q)_{\mathcal{B}},$$

d'où

(19) $$|\tilde{\mathcal{J}}^q(x) - \mathcal{J}^p(y^*)|\, \mathcal{L}U = \mathcal{L}V.$$

Pour que (19) soit un système de Cramer ([2]) il faut et il suffit que $D_{\mathcal{B}}\psi_y(x)$ soit inversible dans $\mathcal{B}$.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) -1 ne se distingue pas de 1 dans les anneaux de caractéristique égale à 2.

([2]) Relativement aux éléments de $\mathcal{L}U$, considérés comme inconnus.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équivalence des familles d'itérées et quelques définitions d'itération régulière.* Note (*) de M. **Ronald Coifman**, présentée par M. Paul Lévy.

On montre qu'une définition générale de régularité pour l'itération continue peut être obtenue à l'aide d'une équivalence entre familles d'itérées (*voir* déf. 1).

On entend par famille d'itérées de $f(x)$ toute famille $f_\sigma(x)$, $\sigma \in \mathbf{R}$ telle que

$$\forall \sigma, \mu \in \mathbf{R}; \quad f_1(x) = f(x), \qquad f_\sigma(f_\mu(x)) = f_{\sigma+\mu}(x).$$

Dans la suite nous allons considérer des familles $f_\sigma(x)$ continues et strictement monotones en σ et x et telles que

$$0 < f_\sigma(x) < x \quad \text{pour } \sigma > 0 \qquad \text{et} \qquad x \in (0, \alpha_0).$$

Définition 1. — Deux familles f_σ et g_σ seront dites équivalentes (notation $f_\sigma \approx g_\sigma$), lorsqu'il existe $\alpha \neq 0$ tel que

$$\forall \sigma > 0, \forall \varepsilon > 0, \exists x_{\varepsilon,\sigma} : \quad 0 < x < x_{\varepsilon,\sigma} \Rightarrow g_{\alpha\sigma+\varepsilon}(x) < f_\sigma(x) < g_{\alpha\sigma-\varepsilon}(x).$$

Cette définition a été donnée par P. Lévy ([1]) sous la forme

$$f_\sigma(x) = g_{\varphi(x)}(x), \qquad \text{avec} \quad \varphi(x) \to \alpha\sigma \quad (x \to +0).$$

On vérifie facilement que $\approx$ est une relation d'équivalence. Chaque classe d'équivalence définit alors un ensemble de familles d'itérées qui seront dites *régulières relativement* à l'un quelconque des représentants de la classe. Nous montrerons, en particulier, que les classes des familles d'itérées étudiées par G. Szekeres [([2]), ([3])] sont précisément des classes d'équivalence relatives à $\approx$; dans chacun de ces cas on peut donner le représentant de la classe.

Théorème 1. — *Soit $f_\sigma(x)$ une famille d'itérées, $g(x)$ une fonction continue strictement croissante pour $x \in [0, a_0]$ et telle que*

$$0 < g(x) < x \qquad \text{pour} \quad x \in]0, a_0]$$

et soit

$$g_0(x) = x, \; g_{n+1}(x) = g(g_n(x)) \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots).$$

Pour que $g(x)$ possède une famille d'itérées $g_\sigma \approx f_\sigma$, il faut et il suffit que :

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} g_{-n}(f_\sigma(g_n(x))) \to \mathrm{G}(\sigma, x) \qquad (n \to \infty) \\ \textit{pour tout } \sigma \in \mathrm{R} \textit{ et } x \in (0, a_0] \textit{ et que } \mathrm{G}(\sigma, x) \textit{ soit continue en } \sigma \textit{ et } x \textit{ et strictement monotone en } \sigma. \end{cases}$$

Il existe alors un $\alpha \neq 0$ tel que $g_\sigma(x) = \mathrm{G}(\alpha\sigma, x)$ et que g_σ soit la seule famille d'itérées de g équivalente à f_σ.

La nécessité de la condition (I) résulte immédiatement des formules

$$f_\sigma(x) = g_{\varphi(x)}(x) \Leftrightarrow g\ _n(f_\sigma(g_n(x))) = g_\varphi(g_n(x))(x)$$

et

$$\lim g_n(x) = 0 \qquad (n \to \infty).$$

Pour montrer la suffisance de (I) on démontre que $G(\sigma, x)$ est une famille d'itérées de $G(1, x)$ et que pour tout $\sigma \in \mathbf{R}$,

$$g(G(\sigma, x)) = G(\sigma, g(x)).$$

Comme les seules fonctions monotones continues qui commutent avec toutes les fonctions d'une famille d'itérées sont les fonctions de la famille, il en découle que

$$g(x) = G(\alpha, x),$$

ce qui, en posant $g_\sigma(x) = G(\alpha\sigma, x)$, donne le résultat annoncé.

Théorème 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* $f_\sigma \approx g_\sigma$ *est qu'il existe une fonction* $S(x)$ *mesurable sur* $[\varepsilon, a_0]$, *pour tout* $\varepsilon > 0$, *telle que les deux limites*

$$\lim \frac{S(f_\sigma(x))}{S(x)} \quad \text{et} \quad \lim \frac{S(g_\sigma(x))}{S(x)} \qquad (x \to +0)$$

existent pour tout σ, *et soient différentes de* 1 *pour au moins une valeur de* σ.

Dans ce cas, il existe a *et* b, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, *tels que*

$$\frac{S(f_\sigma(x))}{S(x)} \to a^\sigma \quad \text{et} \quad \frac{S(g_\sigma(x))}{S(x)} \to b^\sigma \qquad (x \to +0)$$

et les limites ont lieu uniformément en σ *sur tout intervalle fini.*

Théorème 3. — *Soit* $S(x)$ *continue strictement croissante sur* $(0, a_0]$ *et* $g(x)$ *satisfaisant aux conditions du théorème* 1.

Pour que g *possède une famille d'itérées telle que la limite*

$$\lim_{x \to +0} \frac{S(g_\sigma(x))}{S(x)} = a^\sigma \qquad (0 < a < 1)$$

existe pour tout σ, *il faut et il suffit qu'il existe* $A(x)$ *continue et strictement monotone, telle que*

$$\text{(II)} \qquad \frac{S(g_n(x))}{S(g_n(a_0))} \to A(x) \qquad (n \to \infty).$$

Nous aurons, dans ce cas,

$$g_\sigma(x) = A^{-1}(a^\sigma A(x)) \quad \text{et} \quad g_\sigma(x) \approx S^{-1}(a^\sigma S(x)).$$

En d'autres termes, si f_σ est la famille définie par $f_\sigma(x) = S^{-1}(a^\sigma S(x))$, la condition (II) est nécessaire et suffisante pour que g possède une famille d'itérées $g_\sigma \approx f_\sigma$.

Le théorème 3 est une conséquence immédiate du théorème 2 ([4]), appliqué à la fonction $S(g(S^{-1}(x)))$.

Les différentes classes de familles régulières d'itérées étudiées par G. Szekeres sont les suivantes :

a. Lorsque

$$f(x) \simeq ax \qquad (x \to +0;\ 0 < a < 1) \quad (^5)$$

la famille régulière est la famille f_σ telle que

$$f_\sigma(x) \simeq a^\sigma x \qquad (x \to +0),$$

ce qui équivaut à $f_\sigma(x) \approx a^\sigma x$.

b. Lorsque

$$f(x) = x - ax^{1+\beta} + o(x^{1+\beta}) \quad (0 < \beta) \qquad \text{et} \qquad 0 < f(x) < x \quad (x \to +0),$$

la famille régulière est la famille f_σ telle que

$$f_\sigma(x) = x - a\sigma x^{1+\beta} + o(x^{1+\beta}) \qquad (x \to +0),$$

ce qui équivaut à $f_\sigma(x) \approx x/(\sigma a x^\beta + 1)^{1/\beta}$.

c. Lorsque

$$f(x) \simeq a^\mu x \qquad (\mu > 1;\ 0 < a < 1;\ x \to +0),$$

la famille régulière est la famille f_σ telle que

$$f_\sigma(x) \simeq a^{\frac{\mu^\sigma - 1}{\mu - 1}} x \qquad (x \to +0),$$

ce qui équivaut à $f_\sigma(x) \approx a^{(\mu^\sigma - 1)/(\mu - 1)} x$.

d. Soit $e_\sigma(x)$ la famille d'itérées de $e^x - 1$ définie par

$$e_\sigma(x) = S^{-1}(e^\sigma S(x)),$$

où $S(e^x - 1) = e\, S(x)$ et $\log S(x)$ est totalement monotone. G. Szekeres (³) a montré (à une transcription près) l'existence et l'unicité de $S(x)$ et que toute fonction de la classe log-exp de Hardy possède une famille d'itérées f_σ telle que

$$\lim \frac{S(f_\sigma(x))}{S(x)} = e^{\alpha\sigma} \qquad (x \to \infty) \quad (^6).$$

En vertu du théorème 2, on a $f_\sigma(x) \approx e_\sigma(x)$.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) P. Lévy, *Ann. Mat. Pura Appl.*, (4), 5, 1928, p. 282.

(²) G. Szekeres, *Acta Math.*, 100, 1958, p. 203.

(³) G. Szekeres, *J. Austr. Math. Soc.*, (3), 2, 1962, p. 301.

(⁴) R. Coifman, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1976.

(⁵) $f(x) \simeq g(x)$ $(x \to +0)$ signifie $f(x)/g(x) \to 1$ $(x \to +0)$.

(⁶) L'équivalence entre familles d'itérées se définit d'une manière analogue au voisinage de ∞ ; on obtient les mêmes théorèmes.

(*Institut de Mathématiques de l'Université de Genève, Suisse.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Solutions périodiques et presque périodiques des systèmes d'équations différentielles aux impulsions.* Note (*) de M. **Dinu Wexler**, présentée par M. Paul Montel.

Dans la théorie du réglage automatique, on rencontre beaucoup de problèmes qui conduisent aux équations différentielles aux impulsions [(8), (6)]. Ces mêmes équations peuvent décrire aussi les systèmes à chocs [(1), (5), (2)]. Dans cette Note, on considère ces systèmes en distribution. On introduit un système aux différences finies et, en utilisant les résultats de (3), on obtient des résultats analogues à ceux bien connus de la théorie des oscillations linéaires usuelles.

Soit l'équation

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{A}(t)\, x + \sum_i s_i \delta_{t_i}, \tag{1}$$

où $\mathrm{A}(t)$ est une matrice $n \times n$ continue sur R^1, $\{t_i\}_{-\infty < i < +\infty}$ est une suite de nombres réels,

$$t_i < t_{i+1}, \qquad \lim_{i \to -\infty} t_i = -\infty, \qquad \lim_{i \to +\infty} t_i = +\infty,$$

δ_{t_i} est la mesure de Dirac concentrée dans t_i, $\{s_i\}_i$ sont des vecteurs en R^n, $s_i \neq 0$ et $x(t)$ est une fonction $\mathrm{R}^1 \to \mathrm{R}^n$. Soit

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{A}(t)\, x \tag{2}$$

l'équation homogène attachée et $\mathrm{X}(t, t^0)$ la matrice fondamentale des solutions de (2). Les solutions $x(t, c)$ de (1) sont des distributions-fonctions définies par

$$x(t, c) = \mathrm{X}(t, t_{i-1})\, c_i \qquad \text{pour} \quad t \in (t_{i-1}, t_i), \tag{3}$$

où $c = c_1$, la suite $\{c_i\}_i$ vérifiant l'équation aux différences finies

$$c_{i+1} = \mathrm{X}(t_i, t_{i-1})\, c_i + s_i. \tag{4}$$

La fonction $x(t, c)$ présente en t_i le saut s_i.

Proposition 1. — *Si l'équation* (1) *admet une solution périodique de période* ω, *il existe un entier p tel que :* 1.1. *la suite* $\{s_i\}_i$ *est périodique de période p, et* 1.2. $t_{i+p} - t_i = \omega$ *pour tout entier i.*

Proposition 2. — *Les conditions* 1.1 *et* 1.2 *sont nécessaires et suffisantes pour que la distribution* $\sum_i s_i \delta_{t_i}$ *soit périodique de période* ω.

Dans la proposition 3 et les théorèmes 1, 2, 3, on suppose $\mathrm{A}(t)$ et $\sum_i s_i \delta_{t_i}$ périodiques de période ω.

PROPOSITION 3. — *L'équation* (1) *admet une solution de période* ω *si l'équation* (4) *admet une solution de période* p *et réciproquement.*

THÉORÈME 1. — *L'équation* (1) *admet pour toute* $\sum_i s_i \delta_{t_i}$ *une solution de période* ω *si et seulement si la seule solution de période* ω *du système* (2) *est la solution nulle. Si cette condition est réalisée, la solution périodique de* (1) *est unique.*

THÉORÈME 2. — *Soient* $y_j(t)$, $1 \leq j \leq k$, *les solutions périodiques indépendantes de l'équation adjointe à* (2). *L'équation* (1) *admet des solutions de période* ω *si et seulement si*

$$\int_0^{\omega} \left\langle y_j(t), \sum_i s_i \delta_{t_i} \right\rangle dt = 0 \qquad (1 \leq j \leq k).$$

L'intégrale est au sens de [1].

THÉORÈME 3. — *Si l'équation* (1) *n'admet pas de solutions périodique, alors, pour tout* $\lambda > 0$, *on a* $\lim_{t \to +\infty} |x(t, c)| = +\infty$, *uniformément par rapport à* $|c| \leq \lambda$.

Il est intéressant qu'à l'aide des systèmes aux impulsions on puisse retrouver des résultats connus dans la théorie des oscillations linéaires usuelles. En effet, considérons l'équation

$$(5) \qquad \frac{dx}{dt} = A(t)\, x + f(t),$$

où $A(t)$ et $f(t)$ sont périodiques de période ω, $\text{dét}[I - X(\omega, 0)] \neq 0$, I étant la matrice-unité. Soit l'équation aux impulsions

$$(6) \qquad \frac{dZ}{dt} = A(t)\, Z + I \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta_{m\omega + h},$$

où Z est une matrice $n \times n$. La solution périodique unique de (6) est

$$P(t, h) = X(t, (m-1)\omega)[I - X(\omega, 0)]^{-1} X(0, h) \qquad \text{pour} \quad (m-1)\omega + h < t < m\omega + h.$$

Il est aisé de voir que

$$x(t) = \int_0^{\omega} P(t, h) f(h)\, dh$$

est la solution unique de période ω de (5).

On passe maintenant à l'étude de l'existence des solutions presque périodiques. Soit $t_i^j = t_{i+j} - t_i$, i, j entiers, $j \neq 0$. Soit $\eta > 0$ et $\mathcal{E}_\eta$ l'ensemble des réels τ pour lesquels il y a un entier q_τ tel que $|t_i^{q_\tau} - \tau| < \eta$ pour tout i. Soit

$$Q_\eta = \{ q_\tau, \tau \in \mathcal{E}_\eta \}.$$

PROPOSITION 4. — *Les assertions suivantes sont équivalentes :* 4.1 *les suites* $\{t_i^j\}_i$, $j = \pm 1, \pm 2, \ldots$ *sont équi-presque périodiques;* 4.2. *à*

tout $\eta > 0$ *correspond* $l = l(\eta) > 0$ *tel que tout intervalle de longueur* l *contient un élément de* $\mathcal{E}_\eta$; 4.3. *à tout* $\eta > 0$ *correspond* $l = l(\eta) > 0$ *tel que tout intervalle de longueur* l *contient un élément de* Q_η.

PROPOSITION 5. — *Si* $\{t_i\}_i$ *vérifie* 4.1, *alors à tout* $L > 0$ *correspond un entier* $N = N(L) > 0$ *tel que tout intervalle de longueur* L *contient tout au plus* N *termes de* $\{t_i\}_i$.

PROPOSITION 6. — *Pour la presque-périodicité de* $\sum_i s_i \delta_{t_i}$ *il est suffisant que la suite* $\{t_i\}$ *vérifie* 4.1 *et que* $\{s_i\}_i$ *soit presque périodique.*

Ces conditions sont également nécessaires si $\bar{t}_i^1 \geq \theta > 0$, $|s_i| \geq b > 0$ *pour tout entier i.*

PROPOSITION 7. — *Si* $A(t)$ *est presque périodique et la solution nulle de* (2) *est uniformément asymptotiquement stable, alors à tout* $\varepsilon > 0$ *correspond* $l = l(\varepsilon) > 0$ *tel que chaque intervalle de longueur* l *contient* τ *avec la propriété*

$$|X(t+\tau, t^0+\tau) - X(t, t^0)| < \varepsilon \quad \textit{pour tous les } t,\ t^0,\ t \geq t^0.$$

A l'aide des résultats de ([3]) et des propositions 4, 5, 7 on obtient le

THÉORÈME 4. — *Si la solution nulle de* (2) *est uniformément asymptotiquement stable,* $A(t)$ *et* $\{s_i\}_i$ *sont presque périodiques et* $\{t_i\}_i$ *vérifie la condition* 4.1, *alors l'équation* (4) *admet une solution presque périodique unique* $x(t, c^*)$.

THÉORÈME 5. — *Soient réalisées les conditions du théorème* 4 *et soit* $x(t, c^*)$ *la solution de* (1) *déterminée par* $\{c_i^*\}_i$. *Alors à tout* $\varepsilon > 0$ *et* $\eta > 0$ *correspond* $l = l(\varepsilon, \eta) > 0$ *tel que chaque intervalle de longueur* l *contient* τ *avec la propriété*

$$|x(t+\tau, c^*) - x(t, c^*)| < \varepsilon \quad \textit{pour tout } t,\ |t - t_i| > \eta,\ i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

La solution $x(t, c^*)$ est presque périodique au sens de Stepanov et, par conséquent, au sens des distributions ([7]). Si dans le théorème 5 la condition que $\{t_i\}_i$ vérifie 4.1 est remplacée par la condition que $\{\bar{t}_i^1\}_i$ soit périodique, la conclusion du théorème reste vraie aussi pour $\eta = 0$.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) A. A. ANDRONOV, A. WITT et S. E. HAIKIN, *Teoria kolebanii*, Moskva, 1958.
([2]) G. AYMERICH, *Rend. Semin. Fac. Sc. Univ. Cagliari*, 22, 1952, p. 34.
([3]) A. HALANAY, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 12, nº 2, 1963, p. 134.
([4]) I. MIKUSINSKI et R. SIKORSKI, *The elementary theory of distributions*, Warszawa, 1957.
([5]) V. D. MILMAN et A. D. MYSCHKIS, *Sibirskii Matemat. J.*, 1, nº 2, 1960, p. 233.
([6]) N. RACOVEANU, *Control Engineering*, nº 12, 1962, p. 118.
([7]) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I, II, 1957.
([8]) IA. TSYPKIN, *Z. Teoria impulsnych sistem*, Moskva, 1958.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur une généralisation du filtrage optimal en détection-intégration.* Note (*) de MM. **Bernard Picinbono** et **José de Suso Barba**, transmise par M. Louis de Broglie.

La théorie du filtrage optimal en détection-intégration a été faite dans le cas d'un système à une seule entrée. On donne une généralisation dans le cas d'un système à n entrées, les bruits étant caractérisés par leur intercorrélation. Diverses conséquences sont déduites des formules générales.

Introduction. — Dans une Note précédente (¹), H. Mermoz a donné une généralisation du théorème du filtre adapté dans le cas où le signal à détecter (fonction certaine du temps) était reçu sur une antenne comportant n éléments introduisant n bruits caractérisés par leur intercorrélation. Nous reprenons le même problème dans le cas où le signal est une fonction aléatoire (détection passive) et où l'on utilise pour l'extraire du bruit un système détection-intégration (²). Il s'agit donc de déterminer les gains complexes $G_i(\nu)$ des filtres à introduire sur les n voies de sorte qu'après addition et détection-intégration le rapport [S/B] à la sortie soit maximal.

Calcul des filtres optimums. — On peut sans restreindre la généralité supposer que toutes les n voies reçoivent le même signal caractérisé par sa densité spectrale $\gamma_s(\nu)$. Les bruits sont supposés stationnaires et gaussiens et caractérisés par les fonctions d'intercorrélation ou leurs transformées de Fourier

$$\Gamma_{ij}(\tau) = \mathrm{E}[\mathrm{B}_i(t)\,\mathrm{B}_j(t-\tau)] \qquad \text{et} \qquad \gamma_{ij}(\nu) \rightleftarrows \Gamma_{ij}(\tau).$$

Le calcul de $[S/B]_s$ se fait en généralisant celui effectué dans le cas d'un système de détection à une entrée et en utilisant les formules générales de l'analyse harmonique.

En utilisant un intégrateur à résistance capacité caractérisé par une seule constante de temps RC, on trouve alors

$$(1) \qquad \left[\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{B}}\right]_s^2 = \mathrm{RC}\,\frac{\left[\int \sum_{ij} g_i(\nu)\,g_j^*(\nu)\,\gamma_s(\nu)\,d\nu\right]^2}{\int \left[\sum_{ij} g_i(\nu)\,g_j^*(\nu)\,\gamma_{ij}(\nu)\right]^2 d\nu}.$$

Le problème consiste à calculer les gains complexes $g_i(\nu)$ des filtres linéaires rendant maximale cette expression. Avant d'effectuer le calcul il faut rappeler (³) quelques propriétés fondamentales des fonctions $\gamma_{ij}(\nu)$:

a. $\gamma_{ij}(\nu) = \gamma_{ji}^*(\nu) = \gamma_{ij}^*(-\nu)$;

b. $\sum_{ij} \lambda_i \lambda_j^* \gamma_{ij} \geq 0$ quels que soient λ_i et λ_j, cette quantité étant déjà réelle en vertu de *a*;

c. $\Delta(\nu) = \|\gamma_{ij}\|$ est une fonction réelle, paire et non négative;

d. Soit $C_i(\nu)$ le déterminant obtenu en remplaçant les éléments de la colonne i par 1. On a alors : $\sum_i C_i(\nu)$ réel et positif.

Appliquons à (1) l'inégalité de Schwarz

$$\frac{\left[\int FG\, d\nu\right]^2}{\int F^2\, d\nu} \leq \int G^2\, d\nu, \tag{2}$$

l'égalité étant obtenue pour $F = kG$, où k est une constante. En comparant à (1), on en déduit la valeur maximale de $[S/B]_s$:

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{\max} = RC \int \left[\frac{\sum_{ij} g_i(\nu)\, g_j^*(\nu)}{\sum_{ij} g_i(\nu)\, g_j^*(\nu)\, \gamma_{ij}(\nu)}\right]^2 \gamma_s^2(\nu)\, d\nu, \tag{3}$$

cette valeur étant atteinte lorsque les gains $g_i(\nu)$ satisfont à l'équation

$$\left[\sum_{ij} g_i(\nu)\, g_j^*(\nu)\, \gamma_{ij}(\nu)\right]^2 = k\gamma_s(\nu) \sum_{ij} g_i(\nu)\, g_j^*(\nu). \tag{4}$$

Parmi tous les filtres $g_i(\nu)$ satisfaisant à (4), il faut trouver ceux rendant maximale l'expression (3). Or si la famille de gains $\{g_i(\nu)\}$ rend maximale (3), il en sera de même de la famille $\{f(\nu)\, g_i(\nu)\}$ qui donne la même valeur à (3). On pourra donc d'abord chercher une famille $\{G_i(\nu)\}$ rendant (3) maximale, puis déterminer $f(\nu)$ par la condition (4). Comme (3) est l'intégrale en fonction de ν d'une expression toujours positive, il suffit pour chaque fréquence de rendre cette expression maximale pour que l'intégrale soit aussi maximale. Nous avons donc à chercher une famille $\{G_i\}$ rendant maximale

$$\frac{\sum_{ij} g_i g_j^*}{\sum_{ij} g_i g_j^* \gamma_{ij}}. \tag{5}$$

Par un calcul simple de variations, on trouve une famille particulière définie par les équations

$$G_i^*(\nu) = \frac{C_i(\nu)}{\Delta(\nu)} \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{6}$$

Il reste à déterminer $f(\nu)$ pour que (4) soit satisfait. On trouve alors

$$|f(\nu)|^2 = k\gamma_s(\nu). \tag{7}$$

Ainsi les filtres optimaux cherchés sont de la forme

$$g_i^*(\nu) = f(\nu)\, \frac{C_i(\nu)}{\Delta(\nu)}. \tag{8}$$

Ils se présentent comme le produit de deux filtres dont l'un caractérise la voie i et est déterminé en module et en phase $[C_i(\nu)/\Delta(\nu)]$ et dont l'autre n'est déterminé que par le module de son gain complexe.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DES FILTRES OPTIMUMS. — 1. *Cas d'un système à une seule entrée* ($n = 1$). — La quantité $C_i(\nu)$ n'est plus définie et l'on peut arbitrairement la prendre égale à 1. La quantité $\Delta(\nu)$ est égale à la densité spectrale $\gamma_B(\nu)$ du seul bruit présent. On retrouve alors la formule

$$|g(\nu)|^2 = k \frac{\gamma_s(\nu)}{\gamma_B^2(\nu)}$$

qui est le filtre optimal de la détection intégration ou filtre de Eckart [1].

2. *Spectres du signal et du bruit à la sortie du système optimal.* — Le signal étant le même sur toutes les entrées, le spectre $\gamma'_s(\nu)$ à la sortie vaut

$$\gamma'_s(\nu) = \gamma_s(\nu) \left| \sum_i g_i(\nu) \right|^2.$$

Mais en vertu de la propriété d rappelée ci-dessus, $\sum_i C_i(\nu)$ est un nombre réel et positif que nous appellerons $h(\nu)$. On trouve alors

$$\gamma'_s(\nu) = k \gamma_s^2(\nu) \frac{h^2(\nu)}{\Delta^2(\nu)}. \tag{9}$$

Le spectre du bruit à la sortie est défini par

$$\gamma'_B(\nu) = \sum_{ij} g_i(\nu)\, g_j^*(\nu)\, \gamma_{ij}(\nu). \tag{10}$$

En remplaçant par les valeurs issues de (7) et (8) et en tenant compte du fait que $\sum_j C_j \gamma_{ij} = \Delta(\nu)$, on trouve

$$\gamma'_B(\nu) = k \gamma_s(\nu) \frac{h(\nu)}{\Delta(\nu)}. \tag{11}$$

Si l'on suppose que $k = 1$, on constate que pour le système optimal, les spectres à la sortie vérifient la relation

$$\gamma'_s(\nu) = [\gamma'_B(\nu)]^2. \tag{12}$$

Cette relation étant naturellement déjà vérifiée dans le cas du système détection-intégration à une entrée.

3. *Valeur maximale du rapport* $[S/B]_s$. — Cette valeur s'obtient en remplaçant dans (3) les g_i par les expressions (7) et (8). On trouve alors

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{\max} = RC \int \left[\gamma_s^2(\nu) \frac{h^2(\nu)}{\Delta^2(\nu)} \right] d\nu = RC \int \gamma'_s(\nu)\, d\nu. \tag{13}$$

Cette valeur est donc égale à la puissance du signal à la sortie du système optimal multipliée par la constante d'intégration.

4. *Cas particulier où les n bruits d'entrée sont indépendants.* — On a alors : $\gamma_{ij}(\nu)=\gamma_i(\nu)\,\delta_{ij}$, où $\gamma_i(\nu)$ est la densité spectrale du bruit de l'entrée i. Le rapport $C_i(\nu)/\Delta(\nu)$ vaut alors $1/\gamma_i(\nu)$ et les filtres $g_i(\nu)$ valent alors

(14) $$g_i(\nu)=\frac{f(\nu)}{\gamma_i(\nu)}.$$

On constate que c'est le gain du filtre optimal de l'entrée i considérée isolément. H. Mermoz a établi un résultat identique dans le cas du filtre adapté ([1]).

5. *Cas où les n bruits sont corrélés mais ont même densité spectrale* $\gamma_B(\nu)$. — On peut alors montrer que

$$\gamma_{ij}(\nu)=\gamma_B(\nu)\,\rho_{ij}(\nu), \qquad \text{avec} \quad |\rho_{ij}(\nu)|\leq 1.$$

$\rho_{ij}(\nu)$ est un coefficient de corrélation entre composantes spectrales de même fréquence des bruits $B_i(t)$ et $B_j(t)$. Appelons $\overline{C}_i(\nu)$ et $\overline{\Delta}(\nu)$ les quantités correspondantes à $C_i(\nu)$ et $\Delta(\nu)$ quand on remplace $\gamma_{ij}(\nu)$ par $\rho_{ij}(\nu)$. On trouve alors comme expression des filtres optimaux

(15) $$g_i(\nu)=K\bar{f}(\nu)\frac{\overline{C}_i(\nu)}{\overline{\Delta}(\nu)},$$

(16) $$|\bar{f}(\nu)|^2=\frac{\gamma_s(\nu)}{\gamma_B^2(\nu)}.$$

Les filtres optimaux $g_i(\nu)$ se présentent comme le produit de deux filtres. Le premier, caractéristique de chaque entrée et de gain $\overline{C}_i(\nu)/\overline{\Delta}(\nu)$, est appelé filtre de voie. Il est déterminé en module et en phase. Le second est commun à toutes les entrées et son gain, déterminé par son module, est celui du filtre optimal relatif à un signal et un bruit de spectres $\gamma_s(\nu)$ et $\gamma_B(\nu)$. Les filtres de voies ont la propriété remarquable de ne dépendre ni de $\gamma_s(\nu)$ ni de $\gamma_B(\nu)$.

(*) Séance du 1er juin 1964.

([1]) H. Mermoz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 996.
([2]) A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson et Cie, Paris, p. 81.
([3]) H. Mermoz, *Ann. Télécomm.*, 18, nos 7-8, p. 126.
([4]) P. Rudnick, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 140.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger*, B. P. no 1.386.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Solution générale des écoulements incompressibles potentiels du type laplacien* $u = \vec{\nabla}\varphi$, *et du type de Poisson* $u = K(x, y, z)\vec{\nabla}\varphi$. Note (*) de M. **Shragga Irmay**, présentée par M. Henri Villat.

L'écoulement potentiel donne la vitesse $\vec{u}$ en partant d'un potentiel laplacien $\varphi(x, y, z, t)$

$$\vec{u} = \vec{\nabla}\varphi(x, y, z, t). \tag{1}$$

Dans un milieu poreux isotrope hétérogène de conductivité hydraulique variable $K(x, y, z)$, $\vec{u}$ représente le flux spécifique. D'après la loi de Darcy,

$$\vec{u} = K(x, y, z)\,\vec{\nabla}\varphi(x, y, z, t), \tag{2}$$

ce qui équivaut à

$$\text{rot}\,\vec{u}.\vec{u} = 0. \tag{3}$$

A un instant donné t donné, les surfaces équipotentielles $\varphi = \text{Cte}$ sont normales aux lignes de courant. On peut alors définir des coordonnées curvilignes orthogonales instantanées (x, y, z) d'échelles h_1, h_2, h_3 $\left(h_i = \sqrt{g_{ii}}\right)$ supposées connues. Chaque ligne (x) est une ligne de courant à composante unique de vitesse (u). Les surfaces (y, z) y sont orthogonales, elles sont donc équipotentielles. Chaque paroi rigide, tangente aux lignes de courant, est une surface (x, y).

Dans ce système (2), les trois composantes de la vitesse sont

$$u_1 = u = \frac{K\varphi_x}{h_1}; \qquad u_2 = \frac{K\varphi_y}{h_2} = 0; \qquad u_3 = \frac{K\varphi_z}{h_3} = 0. \tag{4}$$

Les indices (x, y, z) représentent des dérivées partielles; φ ne dépend pas de y et z, donc $\varphi = \varphi(x, t)$.

Si le fluide est à densité ρ constante, on a par continuité

$$\text{div}\,\vec{u} = 0; \qquad (h_2 h_3 u)_x = 0. \tag{5}$$

L'intégration donne, si $f(y, z, t)$ est une fonction arbitraire,

$$u = \frac{K\varphi_x}{h_1} = \frac{f(y, z, t)}{h_2 h_3}, \tag{6}$$

d'où, finalement,

$$\varphi(x, t) = f(y, z, t)\int \frac{h_1}{h_2 h_3}\,\frac{1}{K}\,dx + f_1(y, z, t). \tag{7}$$

La fonction $f_1(y, z, t)$ est en général indépendante de y, z, car φ en est indépendant, d'où $f_1 = f_1(t)$. De (6), on tire

$$(8) \qquad K\frac{h_2 h_3}{h_1} = f(y, z, t)\,F(x, t); \qquad F(x, t) = \frac{1}{\varphi_x(x, t)}.$$

L'équation (8) définit la structure des lignes de courant. L'équation (7) est la solution la plus générale des écoulements solénoïdaux à potentiel laplacien du type (1) ou de Poisson du type (2).

Comme exemple d'application, considérons l'écoulement potentiel émanant radialement d'une source linéaire infinie. On choisit cette source comme axe z d'un système de coordonnées cylindriques (r, θ, z). La vitesse u étant radiale, $x = r$, $y = \theta$; $h_1 = h_3 = 1$, $h_2 = r$. Par conséquent, (7) et (8) donnent

$$(9) \qquad \varphi(r, t) = f(\theta, z, t)\int (Kr)^{-1}\,dr + f_1(t);$$

$$(10) \qquad \begin{cases} Kr = f(\theta, z, t)\,F(r, t), \\ K = f(\theta, z, t)\,F_1(r, t); \qquad F_1 = \dfrac{F}{r}. \end{cases}$$

Les fonctions arbitraires $f(\theta, z, t)$, $f_1(t)$ se déterminent par les conditions aux limites et le champ K. L'écoulement radial exige un champ dont la structure est donnée par (10).

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(*Israël Institute of Technology, Haïfa
et Laboratoire de Mécanique des Fluides
de l'Université de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Évolution de la nappe phréatique due aux variations du niveau d'eau dans le bassin contigu. Cas d'une nappe homogène.* Note (*) de M. **Boleslaw Kordas**, transmise par M. Henri Villat.

Étude de l'évolution de la nappe phréatique, sous l'effet des variations données du niveau d'eau, dans le bassin contigu à la nappe. On considère deux types principaux de variations :
— remplissage ou vidange du bassin,
— crue de la rivière.

1. Considérons une nappe phréatique, plane, homogène et isotrope. Elle est limitée inférieurement par une assise imperméable, plane et horizontale ($y = 0$; $0 \leq x \leq \infty$), supérieurement par la surface libre de l'eau souterraine [$y = H(x, t)$] et latéralement par le bord perméable du bassin ($x = 0$).

Si le niveau d'eau dans le bassin varie avec le temps, la position instantanée de la surface libre de la nappe peut être décrite, approximativement, par l'équation linéarisée de Boussinesq [([1]), ([3])]

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{k\overline{H}}{m}\frac{\partial H^2}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

où l'on a désigné par k, le coefficient de perméabilité; par m, la porosité effective du massif filtrant; $\overline{H}$ est une constante dont la valeur sera déterminée par la suite.

2. Dans le cas du remplissage ou de la vidange du bassin, les conditions aux limites, correspondant à la nature physique en phénomène, peuvent s'écrire

$$H(x, 0) = H_0 = \text{Cte} \qquad (x \geq 0) \qquad (2)$$

et

$$H(0, t) = H_0 + (H_1 - H_0)\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{n}{2}} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots;\ 0 \leq t \leq t_0), \qquad (3a)$$

$$H(0, t) = H_1 \qquad (t_0 \leq t), \qquad (3b)$$

où H_0, le niveau initial supposé constant; H_1, le niveau d'eau dans le bassin après son remplissage ou la vidange; t_0, l'instant pour lequel le niveau atteint H_1.

En partant de la solution connue de (1) avec les conditions frontières $H(x, 0)$, $H(0, t)$ arbitraires [*cf.* ([2]), ([4])], on arrive, après l'intégration, à la solution cherchée de notre problème, exprimée sous la forme

$$H(x, t) = H_0 + 4^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)(H_1 - H_0)\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{n}{2}} i^n \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t}} \qquad (0 \leq t \leq t_0); \qquad (4a)$$

$$(4b)\quad \mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+4^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{h}{2}+1\right)(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left[\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{n}{2}} i^n\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}-\left(\frac{t}{t_0}-1\right)^{\frac{n}{2}} i^n\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t-t_0}}\right]\quad (t_0\leqq t),$$

où

$$i^n\,\mathrm{erfc}\,x=\int_x^\infty i^{n-1}\,\mathrm{erfc}\,\xi\,d\xi;\qquad i^0\,\mathrm{erfc}=\mathrm{erfc}\,x=1-\mathrm{erf}\,x;$$

$$\mathrm{erf}\,x=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\xi^2}d\xi;\qquad a^2=\frac{k\Pi}{m}.$$

Cette solution de (1), satisfaisant à (2) et aux (3 *a*), (3 *b*) permet de suivre l'évolution de la nappe due au remplissage ($\mathrm{H}_0 < \mathrm{H}_1$) ou à la vidange ($\mathrm{H}_0 > \mathrm{H}_1$) du bassin.

Voici trois cas particuliers, importants du point de vue des applications :

a. $n = 1$:

$$(5a)\quad \mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+1{,}6745\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\sqrt{\frac{t}{t_0}}\,i\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}\qquad (0\leqq t\leqq t_0);$$

$$(5b)\quad \begin{cases}\mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+1{,}6745\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left[\sqrt{\frac{t}{t_0}}\,i\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}-\sqrt{\frac{t}{t_0}-1}\,i\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t-t_0}}\right]\\ (t_0\leqq t).\end{cases}$$

b. $n = 2$:

$$(6a)\quad \mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+4\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left(\frac{t}{t_0}\right)i^2\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}\qquad (0\leqq t\leqq t_0);$$

$$(6b)\quad \begin{cases}\mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+4\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left[\left(\frac{t}{t_0}\right)i^2\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}-\left(\frac{t}{t_0}-1\right)i^2\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t-t_0}}\right]\\ (t_0\leqq t).\end{cases}$$

c. $n = 4$:

$$(7a)\quad \mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+32\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left(\frac{t}{t_0}\right)^2 i^4\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}\qquad (0\leqq t\leqq t_0);$$

$$(7b)\quad \begin{cases}\mathrm{H}(x,t)=\mathrm{H}_0+32\,(\mathrm{H}_1-\mathrm{H}_0)\left[\left(\frac{t}{t_0}\right)^2 i^4\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t}}-\left(\frac{t}{t_0}-1\right)^2 i^4\,\mathrm{erfc}\,\frac{x}{2a\sqrt{t-t_0}}\right]\\ (t_0\leqq t).\end{cases}$$

Les fonctions spéciales : $i\,\mathrm{erfc}x$, $i^2\,\mathrm{erfc}x$ et $i^4\,\mathrm{erfc}x$ sont tabulées [*voir* (²), Appendix II], ce qui permet une application directe des solutions ci-dessus.

3. Dans le cas d'une crue de la rivière, les conditions aux limites correspondent à la forme de la courbe de crue. Comme le montre l'analyse des crues réelles, cette courbe peut être bien souvent remplacée par une ligne brisée, ce qui donne les conditions aux limites suivantes :

$$(8a)\quad \mathrm{H}(0,t)=\mathrm{H}_0+\mathrm{H}_{\max}\left(\frac{t}{t_0}\right)\qquad (0\leqq t\leqq t_0);$$

$$(8b)\qquad H(0, t) = H_0 + H_{max}\frac{t_1 - t}{t_1 - t_0}\qquad (t_0 \leq t \leq t_1);$$

$$(8c)\qquad H(0, t) = H_0\qquad (t_1 \leq t).$$

Ces conditions doivent être complétées par la condition (2), correspondant à l'état de la nappe avant l'arrivée de la crue. Dans les expressions (8 *a*)-(8 *c*) on a désigné par :

H_0, le niveau initial, supposé constant;

H_{max}, la hauteur maximale de la crue au-dessus du niveau initial (la pointe de la crue);

t_0, l'instant correspondant à la pointe de la crue;

t_1, l'instant final de la crue.

Cette fois, la solution générale de (1), satisfaisante à (2) et aux (8 *a*), (8 *b*), (8 *c*) prend la forme :

$$(9a)\qquad H(x, t) = H_0 + 4H_{max}\left(\frac{t}{t_0}\right) i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t}}\qquad (0 \leq t \leq t_0);$$

$$(9b)\qquad \left\{\begin{aligned} &H(x, t) = H_0 + 4H_{max}\left[\left(\frac{t}{t_0}\right) i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t}} - \frac{t_1(t - t_0)}{t_0(t_1 - t_0)}\, i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t - t_0}}\right] \\ &\qquad (t_0 \leq t \leq t_1); \end{aligned}\right.$$

$$(9c)\qquad \left\{\begin{aligned} &H(x, t) = H_0 + 4H_{max}\left[\left(\frac{t}{t_0}\right) i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t}} - \frac{t_1(t - t_0)}{t_0(t_1 - t_0)}\, i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t - t_0}}\right. \\ &\qquad \left. + \frac{t - t_0}{t_1 - t_0}\, i^2 \operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t - t_1}}\right]\qquad (t_1 \leq t). \end{aligned}\right.$$

Ce système d'équations permet de suivre l'évolution de la nappe, dans le temps et le long de l'axe x, due à une crue de la rivière.

4. Il est évident que les solutions (4 *a*), (4 *b*) et (9 *a*)-(9 *c*) possèdent un caractère approché. Leur précision dépend essentiellement du choix de la valeur constante $\overline{H}$. D'après ([5]), la supposition

$$\overline{H} = H_0 + \frac{1}{3}(H_1 - H_0)$$

pour le cas de remplissage ou de la vidange du bassin, et

$$\overline{H} = H_0 + \frac{1}{3} H_{max}$$

pour le cas de la crue, conduit à des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) J. Boussinesq, *J. Math. pures et appl.*, 5e série, 10, fasc. I, 1904.

([2]) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.

([3]) P. J. Polubarinova-Kochina, *Theory of Groundwater Movement*, Princeton University Press, Princeton, 1962.

([4]) H. Villat, *Leçons sur les fluides visqueux*, rédigées par J. Kravtchenko, Gauthier-Villars, Paris, 1943.

([5]) I. Vladimirescu, *The establishment of the rational cross section of the leveels in the valleys of the R. P. R. Commission Internationale des Irrigations et du Drainage*, 4e Congrès, Madrid, 1959.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Interprétation et solution d'équations non linéaires quantifiées.* Note (*) de M. **Irving Segal**, présentée par M. Jean Leray.

On donne ici une méthode pour déduire d'une équation aux dérivées partielles relativiste quantifiée non linéaire une nouvelle équation dans laquelle n'entrent que les moyennes des solutions par rapport à des fonctions régulières. On donne aussi une solution explicite pour l'équation quantifiée en utilisant des opérateurs différentiels agissant sur la variété des solutions de l'équation classique.

1. Il est bien connu que les divergences de la théorie quantique relativiste des champs figurent non seulement dans les développements de la théorie de perturbation, mais qu'elles se manifestent déjà dans les équations aux dérivées partielles fondamentales. Les produits des valeurs ponctuelles des champs quantifiés qui entrent dans les équations n'ont ni signification mathématique ni signification physique véritable. Du point de vue mathématique les régularisées linéaires $\int \tilde{\varphi}(x) f(x)\, dx$ d'un champ $\tilde{\varphi}(x)$, convenablement choisies, se laissent traiter d'une manière effective. Elles paraissent d'ailleurs avoir un sens physique en tant que grandeurs observables. Cependant, des expressions telles que $\tilde{\varphi}(x)^3$ ou, plutôt, ses régularisées $\int \tilde{\varphi}(x)^3 f(x)\, dx$, ne se laissent pas exprimer au moyen de régularisées linéaires.

Cette Note présente une méthode pour reformuler une équation conventionnelle de champ quantifié en termes de régularisées linéaires du champ, ce qui sert à débarrasser le problème de ses ambiguïtés. L'équation convergente qu'on obtient équivaut formellement à l'équation divergente originale, mais elle diffère de cette équation par le fait qu'elle est indépendante de la masse. Ce fait correspond à l'élimination, dans l'équation et dans son étude, de la masse nue. D'autre part, la masse physique entre tout naturellement dans l'intégration de la nouvelle équation.

La clarté de l'interprétation de la nouvelle équation ne garantit naturellement pas, qu'elle ait une solution. Dans le cas d'une équation linéaire relativiste, l'existence d'une solution résulte essentiellement de la représentation de Fock. Dans le cas d'une équation non linéaire, cette existence est une question ouverte depuis le traitement original du cas relativiste par Heisenberg et Pauli. Cette question n'est pas bien posée, en fait, en vertu de l'ambiguïté de l'équation quantifiée, mais se trouve posée pour la nouvelle équation. Cette Note indique comment une réponse affirmative à cette question résulte d'une réponse affirmative pour une solution convenable de l'équation classique correspondante.

2. Pour indiquer l'essentiel de la méthode il suffira de l'appliquer à l'équation prototype

$$\Box \varphi = m^2 \varphi + g \varphi^3. \tag{1}$$

Posant $x = (\vec{x}, t)$, on applique formellement à (1) les relations canoniques pour $t = t'$, c'est-à-dire on applique les relations

$$(2) \qquad [\varphi(x), \varphi(x')] = [\dot\varphi(x), \dot\varphi(x')] = 0, \qquad [\varphi(x), \dot\varphi(x')] = i\mathrm{G}\,\delta(\vec{x} - \vec{x}'),$$

d'où il résulte pour $t = t' = t''$ que

$$(3) \quad \begin{cases} [[\ddot\varphi(x), \dot\varphi(x')], \varphi(x'')] = [[\ddot\varphi(x), \varphi(x')], \dot\varphi(x'')] = [[\ddot\varphi(x), \varphi(x')], \varphi(x'')] = 0, \\ [[\ddot\varphi(x), \dot\varphi(x')], \dot\varphi(x'')] = 6g\mathrm{G}\,\delta(\vec{x} - \vec{x}')\,\delta(\vec{x} - \vec{x}''). \end{cases}$$

Grâce au fait que les $\vec{x}$, $\vec{x}'$, et $\vec{x}''$ sont arbitraires, on sait régulariser ces équations. En effet, si f, g et h sont des fonctions quelconques sur l'espace, choisies dans une classe convenable de fonctions régulières, on a, après multiplication des relations (3) par $f(\vec{x})\,g(\vec{x}')\,h(\vec{x}'')$ et intégration par rapport aux $\vec{x}$, $\vec{x}'$ et $\vec{x}''$, les nouvelles relations

$$(4) \quad \begin{cases} [[\ddot\Phi(f, t), \dot\Phi(g, t)], \dot\Phi(h, t)] = 6g\mathrm{G}\displaystyle\int f(\vec{x})\,g(\vec{x})\,h(\vec{x})\,d\vec{x}, \\ [[\ddot\Phi(f, t), \dot\Phi(g, t)], \Phi(h, t)] = [[\ddot\Phi(f, t), \Phi(g, t)], \dot\Phi(h, t)] \\ \qquad\qquad = [[\ddot\Phi(f, t), \Phi(g, t)], \Phi(h, t)] = 0, \end{cases}$$

où l'on a posé $\Phi(f, t)$ pour $\int \varphi(\vec{x}, t)\,f(\vec{x})\,d\vec{x}$.

3. Considérées comme expressions de $\ddot\Phi(f, t)$ en $\Phi(g, t)$ et $\dot\Phi(h, t)$, les équations (4) fourniraient une équation d'évolution pour le champ quantique. Bien que ces relations ne déterminent pas les $\ddot\Phi(f, t)$ d'une façon unique, cependant, sous l'hypothèse normale d'irréductibilité des ensembles $\{\Phi(f, t), \dot\Phi(g, t) : f, g \text{ arbitraires}, t \text{ fixe}\}$, les $\ddot\Phi(f, t)$ sont déterminées à l'addition près d'une expression linéaire inhomogène des variables du champ au temps t, à savoir une expression de la forme $\Phi(\mathrm{A}f, t) + \dot\Phi(\mathrm{B}f, t) + \left(\int fk\right)\mathrm{I}$, où A et B sont des opérateurs fixes, k une fonction fixe et I l'opérateur identique. Loin d'être arbitraires, ces quantités fixes, qui jouent le rôle de constantes dans l'intégration faite au sens des algèbres de Lie à un instant donné du temps, doit satisfaire l'invariance relativiste; donc B et k ne peuvent être que o et A doit être égale à $m'^2\mathrm{I} - \Delta$ (Δ, laplacien) pour une constante m'. Il ne reste donc d'ambiguïté que dans la quantité m', qui n'est autre que la masse physique. En passant de l'équation (1) aux équations (4) on a éliminé m, la « masse nue » concept purement formel, qui résulte d'ailleurs de l'intégration de Lie (mathématiquement confuse) des équations fondamentales (4) que fournit l'équation tout à fait heuristique (1).

Le rôle que jouent les produits de Wick dans la théorie de renormalisation est élucidé si l'on regarde ces produits sous l'aspect de solutions particulières d'équations analogues aux équations (4). En effet, l'équation

de crochet d'ordre n analogue à (4) qui s'obtient en remplaçant $\varphi(x)^3$ par $\varphi(x)^n$ dans (1) a pour solution

$$\ddot{\Phi}(f, t) = g\int :\varphi(x)^n: f(\vec{x})\, d\vec{x}.$$

4. Les équations (4) fournissent un moyen de formuler les équations aux dérivées partielles quantifiées dans une théorie axiomatique des champs quantiques qui va au-delà des propriétés générales des fonctions opérationnelles $\Phi(f, t)$; elles peuvent se formuler, par exemple, comme identités entre fonctions d'expectation du vide. Mais elles se laissent résoudre explicitement aussi, moyennant la contruction d'une variété régulière M de solutions globales pour les équations classiques correspondantes.

On trouvera dans ([1]) un traitement assez rigoureux et général de cette espèce de variétés. On y trouvera considérés aussi des opérateurs de la nature suivante : Soit $X_{f,t}$ le champ vectoriel sur M qu'engendre le déplacement proportionnel à f dans l'espace des données de Cauchy au temps t de la première dérivée par rapport au temps de la solution classique $\varphi(x)$ de (1). Soit $\Phi(f, t)$ l'opération agissant sur les fonctionnelles régulières sur M comme suit :

$$\Phi(f, t) = -i\left(\frac{G}{2}\right)X_{f,t} + \int \varphi(\vec{x}, t) f(\vec{x})\, d\vec{x}.$$

Alors, les équations (4) sont satisfaites, ainsi que les relations (2) et les équations exprimant l'invariance relativiste du champ quantifié. On trouvera données dans ([1]) d'autres équations intéressantes, dont l'une concerne les valeurs des commutateurs du champ à des instants différents.

5. Ces opérateurs différentiels seront étudiés ultérieurement du point de vue de l'espace d'Hilbert.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) *Differential operators in the manifold of solutions of a non-linear differential equation* (à paraître dans *J. Math. pur. appl.*); *voir* aussi *Explicit formal construction of non-linear quantum fields* (*J. Math. Phys.*, 1964) pour un traitement heuristique simplifié, ainsi que pour des matières additionnelles.

RELATIVITÉ. — *Représentation des potentiels de gravitation par des exponentielles.* Note (*) de M. **Michel Chevreton**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un choix des variables de champ permet d'écrire le lagrangien du champ gravitationnel sous forme d'un développement en série convergent pour des champs non nécessairement faibles et d'obtenir une décomposition en spin o et spin 2 pur.

1. Introduction. — En adoptant le point de vue de Rosen ([1]), on se donne arbitrairement sur la variété V_4 une métrique euclidienne :

$$d\sigma^2 = h_{\nu\mu}\, dx^\nu\, dx^\mu,$$

$h^{\nu\mu}$ est défini par $H'^{\alpha}h_{\alpha\mu} = \delta^\nu_\mu$ et les indices sont levés et abaissés à l'aide de cette métrique.

Le champ de gravitation est toujours décrit par les potentiels $g_{\nu\mu}$ astreints à vérifier les équations d'Einstein. Ces équations contiennent non seulement $g_{\nu\mu}$, mais les quantités $\overset{*}{g}{}^{\nu\mu}$ définies par

$$\overset{*}{g}{}^{\nu\alpha} g_{\alpha\mu} = \delta^\nu_\mu.$$

On peut chercher à éliminer ces contraintes et l'on est alors conduit à exprimer le lagrangien et les équations du champ de gravitation sous forme de développements en série [([2]), ([3])].

Habituellement, on prend comme nouvelle variable de champ, l'écart entre les deux métriques

$$\Phi_{\nu\mu} = g_{\nu\mu} - h_{\nu\mu}.$$

Soient G et Φ les matrices d'éléments $g^\nu_{\ \mu}$ et $\Phi^\nu_{\ \mu}$. On a $G = 1 + \Phi$ et l'on calcule par des développements en série :

$$G^{-1} = (1+\Phi)^{-1} \qquad \text{et} \qquad (\text{dét}\, G)^{\frac{1}{2}} = [\text{dét}(1+\Phi)]^{\frac{1}{2}},$$

la deuxième expression intervenant aussi dans le lagrangien. Ces développements en série ne sont convergents que si $\|\Phi\| < 1$, c'est l'hypothèse des champs faibles. Par ailleurs, l'expression du développement de $(\text{dét}\, G)^{1/2}$ est assez compliquée.

Nous proposons ici un choix de variables qui permet d'obtenir des développements en série à la fois simples et convergents sans l'hypothèse assez arbitraire $\|\Phi\| < 1$. Prenons comme nouvelle variable de champ une matrice K, d'éléments $K^\nu_{\ \mu}$, définie par :

$$G = e^{\beta K} = 1 + \beta K + \frac{1}{2}(\beta K)^2 + \ldots$$

(avec $\beta^2/4 = \chi$, constante de gravitation), on a alors

$$G^{-1} = e^{-\beta K} = 1 - \beta K + \frac{1}{2}(\beta K)^2 - \ldots,$$

$$(\text{dét}\, G)^{\frac{1}{2}} = e^{\frac{\beta}{2}\text{tr}\, K} = 1 + \frac{\beta}{2}K^\nu_{\ \nu} + \frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{2}K^\nu_{\ \nu}\right)^2 + \ldots.$$

Ces développements en série sont convergents à la seule condition [4] que K soit bornée. Ils coïncident au premier ordre avec ceux qu'on emploie habituellement.

2. Décomposition de $K^{\nu}{}_{\mu}$ en parties irréductibles. — On peut décomposer $K^{\nu}{}_{\mu}$ en deux parties irréductibles : un scalaire (spin 0) et un tenseur symétrique de trace nulle (spin 2 pur). Soient donc :

$$B = \frac{1}{2} K^{\nu}{}_{\nu}; \qquad C^{\nu}{}_{\mu} = K^{\nu}{}_{\mu} - \frac{1}{2} B\, \delta^{\nu}_{\mu}.$$

Cette décomposition a un sens intrinsèque, elle est indépendante du choix de la métrique auxiliaire $h_{\nu\mu}$:

— B *définit le tenseur élément de volume de* V_4 (relatif à la métrique $g_{\nu\mu}$) : η et $\mathring{\eta}$ étant les formes éléments de volume relatives à $g_{\nu\mu}$ et $h_{\nu\mu}$ respectivement, on a

$$\eta = e^{\beta B}\, \mathring{\eta}.$$

— $C_{\nu\mu}$ *permet de douer* V_4 *d'une structure de variété riemannienne conforme :* V_4 est entièrement définie en tant que variété riemannienne conforme par la densité tensorielle de poids $(-1/2)$:

$$\overset{c}{g}_{\nu\mu} = |g|^{-\frac{1}{4}}\, g_{\nu\mu}$$

qui peut être mise en correspondance avec la matrice C (d'éléments $C^{\nu}{}_{\mu}$) par la relation :

$$(\overset{c}{g}{}^{\nu}{}_{\mu}) = |h|^{-\frac{1}{4}}\, e^{\beta C}.$$

Remarquons en particulier que le tenseur de courbure conforme de Weyl n'est fonction que de la partie de spin 2 pur du champ.

3. Lagrangien du champ de gravitation. — Soient ∇ et ∂ les symboles de dérivation covariante relatifs à $g_{\nu\mu}$ et $h_{\nu\mu}$ respectivement. Les équations d'Einstein s'obtiennent à partir de l'action :

$$\int \left(L_m - \frac{1}{2\chi} R \right) \eta \sim \int (L_{\mathring{m}} + L_g)\, \mathring{\eta} \quad \text{(mod une divergence)},$$

où L_m est le lagrangien matériel et R la courbure riemannienne scalaire. Donnons l'expression d'un lagrangien gravitationnel L_g correspondant à un choix de la métrique $h_{\nu\mu}$ tel que la condition d'isothermie soit vérifiée :

$$\partial\nu \left[\overset{*}{g}{}^{\mu\nu} (\text{dét}\, G)^{\frac{1}{2}} \right] = 0,$$

$$L_g = - e^{\frac{\beta}{2} B} \Big[e^{-\beta C^{\nu}{}_{\mu}} \left(\frac{1}{2\beta^2}\, \partial_{\nu} e^{-\beta C^{\varrho}{}_{\sigma}} . \partial^{\mu} e^{\beta C^{\sigma}{}_{\varrho}} + \frac{1}{2}\, \partial_{\nu} B . \partial^{\mu} B \right)$$
$$+ \frac{1}{\beta^2} (e^{\beta C^{\nu}{}_{\mu}} - \delta^{\nu}_{\mu})\, \partial^{\rho} e^{-\beta C^{\sigma}{}_{\nu}} . \partial_{\sigma} e^{-\beta C^{\sigma}{}_{\varrho}} - \frac{1}{2\beta} (e^{-\beta C^{\nu}{}_{\mu}} - \delta^{\nu}_{\mu})\, \partial_{\nu} e^{-\beta C^{\mu}{}_{\varrho}} . \partial^{\rho} B \Big],$$

où par abus de notations, $e^{\beta C^{\nu}{}_{\mu}}$ désigne l'élément $(e^{\beta C})^{\nu}_{\mu}$ de la matrice $e^{\beta C}$.

Écrivons les termes du plus bas ordre du développement qu'on peut appeler lagrangien du champ de gravitation libre car c'est aussi celui qu'on obtient si $\beta \to 0$.

$$L_0 = \frac{1}{2} \partial_\nu C_{\rho\sigma} . \partial^\nu C^{\rho\sigma} - \frac{1}{2} \partial_\nu B . \partial^\nu B.$$

On peut interpréter le premier terme comme le lagrangien du champ d'une particule de spin 2 pur. Le deuxième terme est analogue au lagrangien d'une particule de spin 0 mais il est précédé du signe moins et il correspond à des énergies négatives. En fait, on doit encore tenir compte de la condition d'isothermie qui, à cet ordre, se réduit à

$$\partial_\nu C^\nu{}_\mu = \frac{1}{2} \partial_\mu B$$

et il n'apparaît pas d'état à énergie négative, l'énergie totale associée au lagrangien L_0 est toujours positive ([5]). On a une situation analogue à celle rencontrée dans l'étude du champ électromagnétique libre en jauge de Lorentz : l'énergie associée aux états de polarisation temporelle est négative mais grâce à la condition de Lorentz l'énergie totale est positive et, en fait, seuls les photons de polarisation transversale sont observables. Ici on pourrait dire que le lagrangien L_0 décrit un mélange de spin 2 et 0 mais que les états de spin 0 sont des états virtuels.

Remarque. — On peut bien entendu exprimer aussi les lagrangiens matériels à l'aide des variables B et $C_{\mu\nu}$. Celles-ci sont particulièrement bien adaptées pour écrire l'expression du lagrangien du champ de Dirac en interaction avec le champ de gravitation. Un lagrangien L_D tel que :

$$\int L_D \mathring{\eta} = \int \left[\frac{1}{2} (\overline{\psi} \gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi - \nabla_\alpha \overline{\psi} \gamma^\alpha \psi) - m \overline{\psi} \psi) \right] \eta$$

peut être mis sous la forme

$$L_D = \frac{1}{2} e^{-\frac{\beta}{2} C^\nu{}_\mu} (\overline{\psi} \gamma^\mu \partial_\nu \psi - \partial_\nu \overline{\psi} \gamma^\mu \psi) + \frac{1}{4} e^{-\frac{\beta}{2} C^\alpha{}_\nu} e^{-\frac{\beta}{2} C^\sigma{}_\mu} . \partial_\alpha e^{\frac{\beta}{2} C_{\rho\sigma}} . \overline{\psi} \gamma^{\nu\mu}{}_\rho \psi - m e^{\frac{\beta}{4} B} . \overline{\psi} \psi,$$

où $\gamma^{\nu\mu\rho}$ est le produit antisymétrisé de trois matrices de Dirac γ^α.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) N. Rosen, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 147.

([2]) S. N. Gupta, *Proc. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 608.

([3]) Par un choix des variables de champ Pérès a donné une expression polynomiale pour le lagrangien gravitationnel mais il conserve une contrainte. A. Pérès, *Nuovo Cim.*, 28, 1963, p. 865.

([4]) On doit, par contre, étudier à quelles conditions K = Log G est une matrice réelle. Ceci impose des restrictions dans le choix de la métrique $h_{\nu\mu}$ et des conditions de régularité globales pour $g_{\nu\mu}$; celles-ci sont physiquement moins restrictives que la condition des champs faibles.

([5]) A. Capella, *Cahiers de physique*, 16, 1962, p. 330.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une généralisation de la connexion de spin pour le cas non local.* Note (*) de M. **Tiberiu I. Toró**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les coefficients de connexion de spin Ivanenko-Fock sont généralisés pour le cas de la connexion affine de spin non local. On écrit l'équation de Dirac en présence de la gravitation pour ce cas.

1. Dans le dernier temps on a fait beaucoup d'essais [1] afin de construire une théorie unitaire des particules élémentaires. Ayant en vue le développement ultérieur de ces théories, il paraît que l'inclusion de la gravitation dans une pareille théorie n'est pas dépourvue d'intérêt. Encore depuis l'établissement de l'équation de Dirac pour l'électron et l'apparition de la théorie quantique du champ, beaucoup de physiciens ont essayé d'établir une équation générale covariante qui tient compte de l'influence de la gravitation sur l'électron. Ainsi, depuis 1928 jusqu'à 1933, V. Fock, D. D. Ivanenko, H. Weyl [[2]-[4]], H. Tétrode, E. Schrödinger, V. Bargmann [[5]-[7]] et L. Infeld, B. L. Van der Waerden [8] ont donné trois méthodes d'exprimer l'équation de Dirac dans le cas de la théorie de la relativité généralisée, lesquelles sont essentiellement équivalentes, autant du point de vue mathématique, que physique. Une synthèse de ces travaux peut être trouvée en [9]. Le développement ultérieur des problèmes liés à l'interaction du champ électrono-positonique et spécialement de celui neutrinique avec le champ gravitationel et d'autres problèmes connexes, sont traités dans les travaux de D. Brill et J. Wheeler [10], P. Bergmann [11], H. Loos [12], B. A. Arbouzoff [13] et d'autres.

2. Pour établir l'équation de Dirac dans un espace courbe, V. Fock et D. Ivanenko [[2]-[4]] introduisent la dérivée covariante du spineur comme il suit :

$$\nabla_\mu \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \Gamma_\mu \psi, \tag{1}$$

où $\Gamma_\mu(x)$ sont nommés les coefficients de connexion Ivanenko-Fock. Ces coefficients sont déterminés par le tenseur métrique fondamental $g_{\mu\nu}$ et par les matrices généralisées γ_μ de Dirac — lesquelles dans ce cas sont des fonctions de coordonnées et de temps — en vertu de la relation [10]

$$\frac{\partial \gamma_\nu}{\partial x_\mu} - \Gamma^\rho_{\mu\nu}\gamma_\rho - \Gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \Gamma_\mu = 0, \tag{2}$$

où $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ sont les symboles de Christoffel,

$$\Gamma^\rho_{\mu\nu} = \frac{1}{2} g^{\rho\sigma}\left(\frac{\partial g_{\nu\sigma}}{\partial x^\mu} + \frac{\partial g_{\mu\sigma}}{\partial x^\nu} - \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\right). \tag{3}$$

Les matrices $\gamma_\mu(x)$ par lesquelles s'exprime la liaison entre l'espace et le spin, satisfont aux relations suivantes d'anticommutation :

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 g_{\mu\nu} \mathrm{I}. \tag{4}$$

Avec l'aide de la dérivée covariante du spineur définie plus haut, l'équation de Dirac pour un électron en présence de la gravitation s'écrit

$$\gamma_\mu \nabla_\mu \psi + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0. \tag{5}$$

Observons que les coefficients de connexion de spin Ivanenko-Fock dépendent du point $\Gamma_\mu = \Gamma_\mu(x)$, ainsi la connexion se nomme connexion affine de spin locale.

3. En analogie avec les coefficients de connexion non locale pour un champ vectoriel, introduits par M. Zăgănesco et Gh. Drecin [14] nous avons donné la définition des coefficients Ivanenko-Fock dans le cas d'une *connexion affine de spin non locale par la relation*

$$\nabla_\mu \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \int \mathrm{T}_\mu(x, \xi)\, \psi(\xi)\, d\xi. \tag{6}$$

On voit que les coefficients T_μ généralisent les coefficients Ivanenko-Fock pour le cas non local. En effet, dans ce cas $\nabla_\mu \psi$ dépend des coefficients T_μ de manière non locale parce que ces coefficients sont fonctions des paires de points

$$\mathrm{T}_\mu = \mathrm{T}_\mu(x, \xi),$$

où les coordonnées ξ_μ décrivent tout l'espace.

L'intégration en (6) se fait sur l'espace entier.

On voit immédiatement que l'expression de la dérivée covariante du spineur (1) peut être obtenue de (6) si nous mettons

$$\mathrm{T}_\mu(x, \xi) = \Gamma_\mu(x)\, \delta(x - \xi), \tag{7}$$

où

$$\delta(x - \xi) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip_\mu(x_\mu - \xi_\mu)}\, dp$$

et l'on applique la propriété fondamentale de la fonction de Dirac.

Si la forme choisie pour les coefficients Ivanenko-Fock dans le cas non local est

$$\mathrm{T}_\mu(x, \xi) = \Gamma_\mu(x)\, \delta(x - \xi) + \mathrm{K}_\mu(x, \xi), \tag{8}$$

alors la connexion de spin se nomme *partiellement locale*, caractérisée par $\mathrm{K}_\mu(x, \xi)$. La dérivée covariante du spineur s'exprime, dans ce cas,

$$\nabla_\mu \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \Gamma_\mu(x)\, \psi - \int \mathrm{K}_\mu(x, \xi)\, \psi(\xi)\, d\xi. \tag{9}$$

Écrivons maintenant l'équation de Dirac en présence de la gravitation pour le cas d'une connexion affine de spin non locale. Conformément avec (5) et (6), nous aurons

$$\gamma_\mu \left[\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \int T_\mu(x, \xi)\,\psi(\xi)\,d\xi \right] + \frac{mc}{\hbar} = 0. \tag{10}$$

Quand nous avons une connexion partiellement locale, l'équation de Dirac devient

$$\gamma_\mu \left[\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \Gamma_\mu\psi - \int K_\mu(x, \xi)\,\psi(\xi)\,d\xi \right] + \frac{mc}{\hbar}\psi = 0. \tag{11}$$

On voit que l'équation de Dirac dans le cas de la connexion de spin non locale se transforme d'une équation différentielle dans une équation intégro-différentielle. Si $K_\mu = 0$ de (11), on obtient (5). Des équations semblables ont été étudiées en détail dans ([15]).

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) W. Heisenberg, *Die Naturwissenschaften*, 50, 1963, p. 1.
([2]) V. Fock et D. Ivanenko, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1470.
([3]) V. Fock, *Z. Phys.*, 57, 1929, p. 261.
([4]) H. Weyl, *Z. Phys.*, 56, 1929, p. 330.
([5]) H. Tetrode, *Z. Phys.*, 50, 1928, p. 336.
([6]) E. Schrödinger, *Sitzb. Preuss. Akad. Wiss.*, Phys. Math. Kl., 11, 1932, p. 105.
([7]) V. Bargmann, *Ibid.*, 1932, p. 346.
([8]) L. Infeld et B. L. Van der Waerden, *Ibid.*, 1933, p. 380-474.
([9]) W. Bade et H. Jehle, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 714.
([10]) D. Brill et J. Wheeler, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 465.
([11]) P. G. Bergmann, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 624.
([12]) H. Loos, *Annals of Phys.*, 25, 1963, p. 91.
([13]) B. A. Arbouzoff, Preprint J. I. N. R.-Dubna, P 1392, 1963.
([14]) M. Zăgănesco et Gh. Drecin, *Travaux scientifiques de la Faculté Math. Phys.*, Timişoara, 1961, p. 211 (en sommaire).
([15]) V. Volterra, *Leçons sur les équations intégrales et les équations intégro-différentielles; Leçons sur les fonctions des lignes*, Gauthier-Villars, Paris, 1913.

(Faculté de Physique, Université de Timişoara, boulevard V. Pîrvan 4, Roumanie.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la production de paires de muons à l'énergie de la première résonance.* Note (*) de MM. **Asit Bhattacharya** et **Paul Kessler**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons envisagé le processus où une résonance N* formée dans une collision pion-nucléon se désintègre en un nucléon et une paire de muons. Le calcul du diagramme correspondant met en évidence le rôle du facteur de forme du vertex γNN* dans un domaine où le photon est du genre temps.

En vue d'une application expérimentale, il nous a paru intéressant d'étudier la réaction

$$\pi^- + p \rightarrow \mu^- + \mu^+ + n$$

à l'énergie de la première résonance (N*), c'est-à-dire pour des π^- d'une énergie cinétique d'environ 180 MeV. Nous avons admis *a priori* qu'à cette énergie le diagramme de la figure 1 fournissait une contribution très importante. Dans cette hypothèse, une mesure du processus indiqué devrait nous donner des informations sur le facteur de forme du vertex γNN* dans un domaine où le photon est du genre temps et assez proche de sa couche de masse ($\mathbf{q}^2$ entre 1 et $2f^{-2}$ environ).

Pour calculer le diagramme considéré, on peut utiliser les règles de Feynman habituelles en faisant intervenir le propagateur de la particule N* de spin 3/2 [(1), (2)]. Cependant, nous avons préféré employer une méthode beaucoup plus rapide basée sur la formule de triple factorisation (3) [généralisation de la formule de Bordes et Jouvet (4)]

$$\frac{d^2\sigma}{d\mathrm{W}\, d\omega} = \frac{1}{(2\pi d)\,(2\pi d')}\sigma_a \Gamma_b \Gamma_c,$$

où les indices a, b, c se rapportent aux trois processus du premier ordre indiqués sur la figure 2, les Γ étant les taux de désintégration par unité de temps; $\mathrm{W}\left(=\sqrt{\mathbf{t}^2}\right)$ est la masse du N* ou encore l'énergie interne du système pion-proton; $\omega\left(=\sqrt{\mathbf{q}^2}\right)$ est la masse du γ ou encore l'énergie

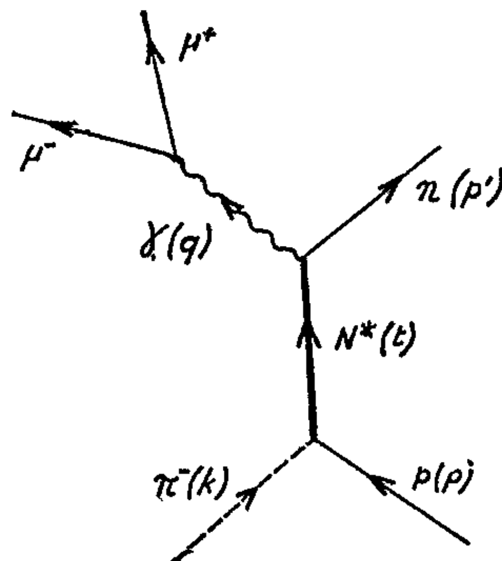


Fig. 1.

interne du système des deux muons; enfin, les quantités d et d' (les dénominateurs de résonance du N* et du γ) seront explicitées plus loin.

Dans le calcul des graphes a et b, on a utilisé respectivement les couplages

$$H_{\pi NN^*} = \sqrt{4\pi}\,\frac{g^*}{m}\,\bar{\psi}_\lambda \psi\, \partial^\lambda \Phi + \text{c. h.},$$

$$H_{\gamma NN^*} = \sqrt{4\pi}\,\frac{e^*}{m}\,\bar{\psi}_\lambda \gamma_\mu \gamma_5 \psi\, F^{\lambda\mu} + \text{c. h.},$$

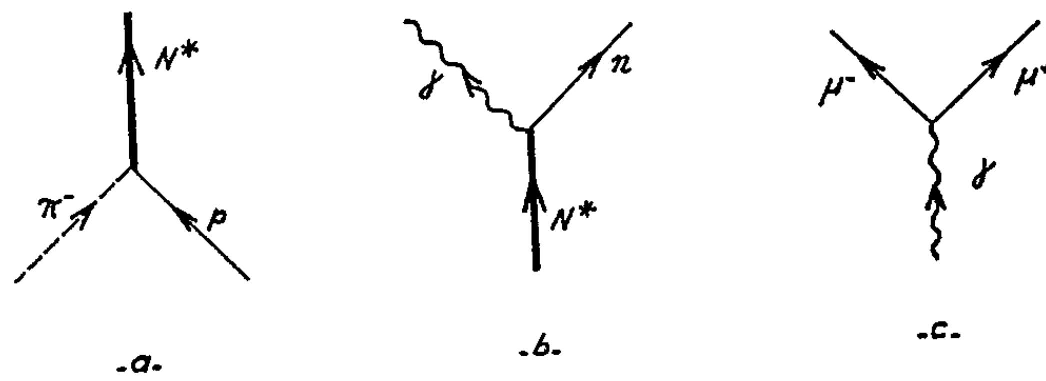


Fig. 2.

où ψ_λ, ψ et Φ sont les champs respectifs du N*, du nucléon et du pion, $F^{\lambda\mu}$ le tenseur électromagnétique, m la masse du nucléon, g^* et e^* des constantes de couplage sans dimension. Pour le vertex $_\gamma$NN*, il s'agit du couplage magnétique dipolaire.

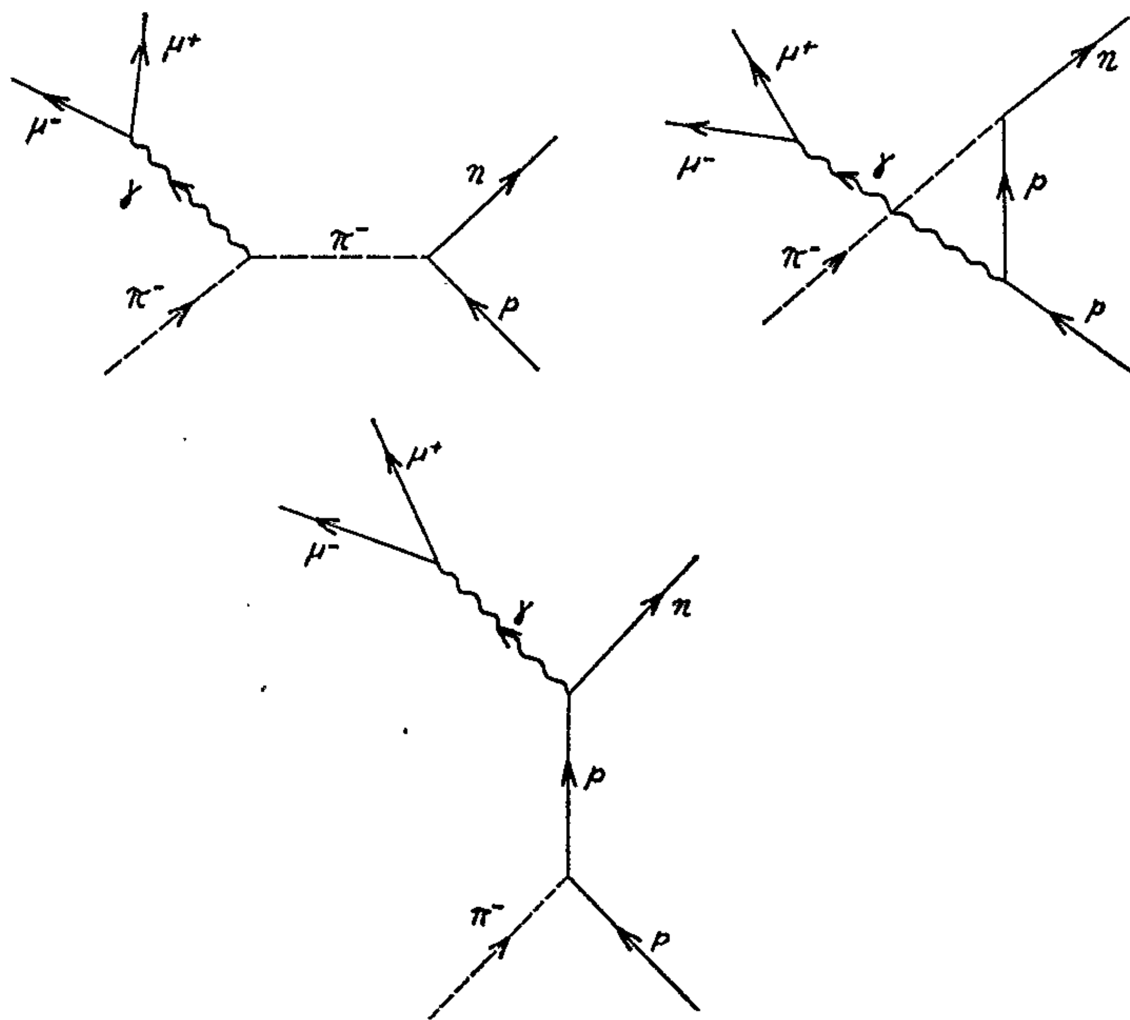


Fig. 3.

Les calculs font, d'autre part, intervenir les projecteurs $P_{\mu\nu}$ du N* [*voir* (³)] et $Q_{\mu\nu}$ du photon

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{6}(\bar{\tau} + 1)\,(3\,g_{\mu\nu} - 2\,\tau_\mu \tau_\nu + \tau_\mu \gamma_\nu - \gamma_\mu \tau_\nu - \gamma_\mu \gamma_\nu),$$

$$Q_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - K_\mu K_\nu;$$

où

$$\tau = \frac{1}{W}\mathbf{t} \quad \text{et} \quad \mathbf{K} = \frac{1}{\omega}\mathbf{q}, \qquad \tilde{\tau} = \tau_\mu \gamma^\mu$$

On a obtenu ainsi :

$$\sigma_a = \frac{4\pi^2}{9} g^{*2} (m^2 W)^{-1} p (p_0 + m)\, \delta(W - p_0 - k_0),$$

$$\Gamma_b = \frac{1}{3} e^{*2} (m^2 W)^{-1} p' (p'_0 - m) [3 (W + m)^2 - 2 (p'_0 + m)(2W - p'_0)],$$

$$\Gamma_c = \frac{1}{3} \alpha \omega^{-2} \sqrt{\omega^2 - 4 m_\mu^2} (\omega_2 + 2 m_\mu^2),$$

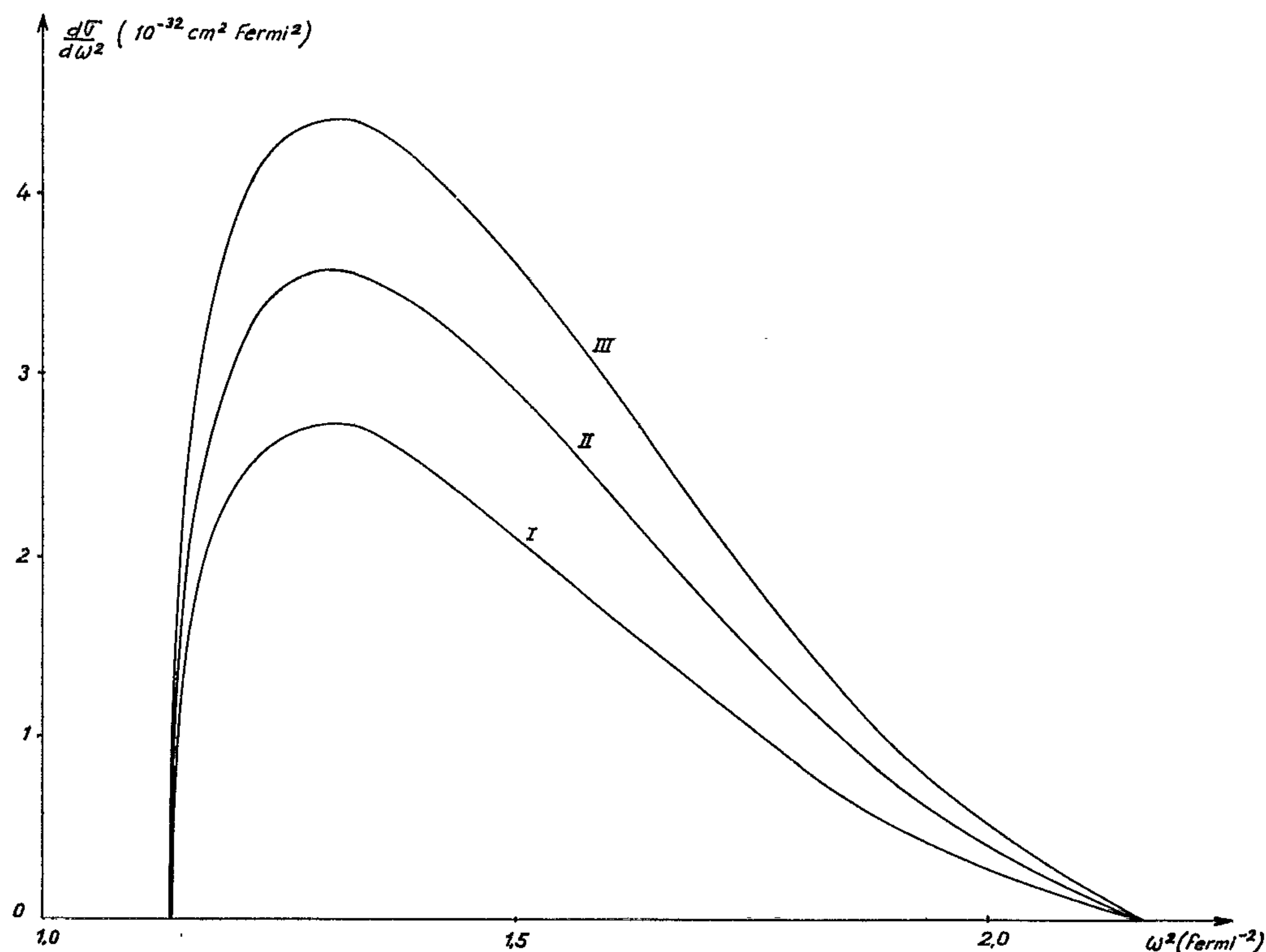


Fig. 4.

où

$$p_0 = \frac{1}{2W}(W^2 + m^2 - m_\pi^2), \qquad p = \sqrt{p_0^2 - m^2};$$

$$p'_0 = \frac{1}{2W}(W^2 + m^2 - \omega^2), \qquad p' = \sqrt{p_0'^2 - m^2}.$$

On a, d'autre part ([3]),

$$d = \frac{1}{4W^2}(W^2 - m_{N^*}^2)^2 + \frac{g^{*4} p^6 (p_0 + m)}{36\, m^4 W^3}; \qquad d' = \frac{\omega^2}{4}.$$

La factorisation donne immédiatement

$$\frac{d\sigma}{d\omega^2}\left(= \frac{1}{2\omega}\int \frac{d^2\sigma}{dW\, d\omega} dW\right).$$

La courbe I de la figure 4 donne la variation, en l'absence d'un facteur de forme, de cette section efficace à l'énergie $W = m_{N^*}$, en choisissant les valeurs des constantes comme suit : $m_{N^*} = 1230$ MeV, $g^{*2} = 22$ [*voir* (5)] et $\sqrt{4\pi}\, e^* = 0,66$ (6).

Si l'on introduit pour le vertex γNN^* le facteur de forme iso-vectoriel magnétique obtenu par Abillon (7) en analysant diverses expériences d'électroproduction [(8) à (10)], on obtient les courbes II et III de la figure 4, suivant qu'on choisit l'une ou l'autre des hypothèses proposées par Abillon : hypothèse du « cœur dur » (courbe II) ou du « cœur mou » (courbe III).

Les courbes I, II, III correspondent respectivement à des sections efficaces totales de 1,4, 1,9 et 2,4 (10^{-32} cm²).

Pour l'interprétation correcte d'une éventuelle expérience, il convient de tenir compte de la contribution des termes de Born (*fig.* 3). D'autre part, il sera intéressant de calculer les distributions angulaires des particules émises; ces distributions pourraient fournir un moyen de discrimination entre les processus des figures 1 et 3. Ces calculs sont actuellement en cours.

Il est évident que nos résultats sont valables également pour la réaction $\pi^- + p \rightarrow e^- + e^+ + n$, en remplaçant simplement m_μ par m_e. Cependant, les difficultés d'une expérience paraissent beaucoup plus grandes dans ce cas.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) S. Minami, T. Nakano, K. Nishijima, H. Okonogi et E. Yamada, *Prog. Theor. Phys.*, 8, 1952, p. 531.
(2) Y. Takahasi et H. Umezawa, *Prog. Theor. Phys.*, 9, 1953, p. 14.
(3) P. Kessler et P. Leruste, *Traitement phénoménologique simplifié du* N*, Rapport interne nº 64-07 du Laboratoire de Physique atomique et moléculaire.
(4) G. Bordes et B. Jouvet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1007.
(5) G. Bordes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 612.
(6) A. Bhattacharya, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3323.
(7) J. M. Abillon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1011.
(8) W. Panofsky et E. Allton, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1155.
(9) G. Ohlsen, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 584.
(10) L. N. Hand, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1834. Cette expérience, ainsi que les précédentes, a été également analysée par Ph. Salin, *Nuovo Cimento*, 32, 1964, p. 521.

(11) MM. B. Jouvet et L. Goldzahl nous ont fait d'utiles suggestions.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France, Paris.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Une condition de fermeture « thermodynamique » pour le système des équations hydrodynamiques dans un plasma sans collision, en équilibre maxwellien.* Note (*) de M. **Daniel Quemada**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans le cas d'un plasma sans collision, en équilibre maxwellien, on déduit une relation de type thermodynamique entre la conductivité $\underline{\underline{\sigma}}$ et le coefficient thermoélectrique $\underline{\underline{\varkappa}}$ pour chaque espèce de particules, de charge électrique q

$$\underline{\underline{\varkappa}} = \frac{1}{q}\frac{\partial\beta}{\partial}(\underline{\underline{\sigma}}), \qquad \beta = \frac{1}{\mathrm{KT}}.$$

En l'absence de champ magnétique extérieur, ou dans le cas de perturbations se propageant le long du champ magnétique, cette relation est une condition de fermeture exacte du système d'équations hydrodynamiques déduites de l'équation de Vlasov.

Un précédent calcul ([1]), appliqué à un plasma sans collision en équilibre maxwellien et en l'absence de champ magnétique, a montré que le système des équations hydrodynamiques, déduites de l'équation de Vlasov, ne contient pas au complet l'ensemble des informations contenues dans cette dernière. On a trouvé, en effet, des relations « nouvelles » — c'est-à-dire ne pouvant se déduire directement des équations hydrodynamiques — entre les moments. Parmi ces relations, une est générale qui est applicable aussi bien aux ondes longitudinales que transversales,

$$\frac{\omega}{\mathrm{E}_j}\mathrm{Q}_{jzz} + \mathrm{N}_0\mathrm{KT}\zeta\frac{d}{d\zeta}\left(\frac{\omega v_j}{\mathrm{E}_j}\right),$$

$j = x$ ou y pour l'onde transversale; $j = z$ pour l'onde longitudinale,

où

$$\zeta = \frac{\omega}{ka}, \qquad a = \left(\frac{2\mathrm{KT}}{m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dans cette expression, a était supposé constant et ζ variable avec ω et k, le long de la courbe de dispersion.

Cette relation est, en fait, une conséquence directe d'une relation plus générale entre le vecteur flux de chaleur — au voisinage d'un équilibre maxwellien à la température T — et la variation de la densité de courant, quand on passe de cet équilibre maxwellien à un équilibre à la température $\mathrm{T} + d\mathrm{T}$.

On s'intéressera donc à une perturbation donnée (ω et k fixés), et l'on prendra le paramètre a, dépendant de T, comme variable indépendante.

Un calcul linéaire conduisant évidemment à des perturbations des moments proportionnelles au champ perturbateur, on pourra toujours définir des coefficients macroscopiques comme la conductivité $\underline{\underline{\sigma}}$ et le

coefficient thermoélectrique $\underline{\underline{\chi}}$ par

$$(1)\qquad \underline{J} = q \int f_1 \underline{w}\, d^3 w = \underline{\underline{\sigma}}.\underline{E}, \qquad \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}(T);$$

$$(2)\qquad \underline{q} = \frac{1}{2} m \int f_1 w^2 \underline{w}\, d^3 w - \frac{5}{2} N_0 KT \underline{v} = -\underline{\underline{\chi}}.\underline{E}, \qquad \underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{\chi}}(T)$$

pour une pression d'équilibre $\underline{\underline{\Psi}}_0 = N_0 KT \underline{\underline{I}}$, et où $\underline{v}$ est la vitesse moyenne des particules. La perturbation f_1 de la fonction de distribution des vitesses peut être déterminée, en fonction du champ électrique perturbateur $\underline{\mathcal{E}} = \underline{E}\, e^{i(\underline{k}.\underline{r} - \omega t)}$, à l'aide de l'équation de Vlasov linéarisée. Pour un équilibre maxwellien, défini par

$$f_0 = N_0 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha w^2} \qquad \left(\alpha = \frac{m}{2KT} = a^{-2}\right),$$

dans le cas où le champ magnétique extérieur B_0 n'est pas nul, la fonction f_1 est la solution d'une équation différentielle ([3]) et est de la forme

$$(3)\qquad f_1 = \alpha f_0 (u^2, w^2, \alpha)\, \underline{\Phi}.\underline{E},$$

où $\underline{\Phi}$ est une fonction des paramètres définissant la vitesse $\underline{w}(w \cos\varphi, w \sin\varphi, u)$, de ω, de k, de B_0 et de l'angle $(k, \underline{B}_0)$, mais indépendante de α; l'expression de f_1, quand $B_0 = 0$, est un cas particulier de l'égalité (3). Avec (3), les expressions (1) et (2) s'écrivent

$$\underline{\underline{\sigma}} = q \int \alpha f_0(\alpha)\, \underline{w}\underline{\Phi}\, d^3 w,$$

$$\underline{\underline{\chi}} = -\frac{1}{2} m \int \alpha f_0(\alpha)\, \underline{w} w^2 \underline{\Phi}\, d^3 w + \frac{5}{2} \frac{KT}{q} \underline{\underline{\sigma}}.$$

Il vient immédiatement

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial \alpha} \underline{\underline{\sigma}} = \frac{2q}{m} \underline{\underline{\chi}}$$

ou encore, avec $\beta = 1/KT$,

$$(5)\qquad q \underline{\underline{\chi}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \underline{\underline{\sigma}}.$$

L'existence de cette relation n'est fonction que de la forme de dépendance de f_0 avec la vitesse : c'est une propriété locale de l'équilibre maxwellien, qui reste valable dans le cas d'un plasma inhomogène, par exemple. La condition (5) permet donc de relier le vecteur flux de chaleur $\underline{q}$ au vecteur densité de courant $\underline{J}$. Or, pour fermer le système des équations hydrodynamiques, il faut connaître le vecteur $\underline{\Delta} = \nabla.\nabla.Q$, où $\underline{\underline{\underline{Q}}}$ est le tenseur flux de chaleur linéarisé ([1]). Le vecteur $\underline{\Delta}$ contenant en général la composante Q_{123} de $\underline{\underline{\underline{Q}}}$, il n'est pas possible de relier $\underline{\Delta}$ au vecteur $\underline{q}$, de composantes $q_j = 1/2 \sum_i Q_{iij}$, où elle n'apparaît pas. Il en résulte

que la relation (5) n'est pas, dans le cas général, une condition suffisante de fermeture, et qu'il faudra lui en ajouter une ou plusieurs autres.

Cependant, l'étude ([4]) des propriétés du tenseur $\underline{\underline{\underline{Q}}}$ montre que, dans le cas où $B_0 = 0$, et dans le cas de la propagation le long de $B_0(0, 0, B_0)$, les seules composantes non nulles de $\underline{\underline{\underline{Q}}}$ sont les Q_{33j}, de sorte que

$$\underline{\Delta} = \nabla.\nabla.Q = 2\nabla^2 \underline{q}. \tag{6}$$

Dans ces deux cas particuliers — le second ayant un caractère de généralité assez grand, puisqu'il correspond à de nombreux montages expérimentaux — la relation (5) est une condition de fermeture « exacte » du système des équations hydrodynamiques.

On obtient alors une équation différentielle pour chaque composante de $\underline{\underline{\sigma}}$, avec $\alpha = a^{-2}$ comme variable.

Dans le cas où $B_0 \neq 0$, $k \times B_0 = 0$ (le cas $B_0 = 0$ s'en déduit aisément), le tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ a la forme bien connue

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_\perp & -\sigma_{\shortparallel} & 0 \\ \sigma_{\shortparallel} & \sigma_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

En passant au tenseur $\underline{\underline{s}} = \underline{\underline{\sigma}}/\sigma_0$ $(\sigma_0 = i\varepsilon_0\omega_p^2/\omega)$, et après diagonalisation, avec $s_\pm = s_\perp \pm i s_{\shortparallel}$, on obtient pour les fonctions

$$z_\pm = (1 \mp b)\, s_\pm, \qquad z_\parallel = s_\parallel \qquad \left(b = \frac{\omega_b}{\omega}\right)$$

des variables respectives

$$\zeta_{\mp 1} = (1 \mp b)\,\zeta = \frac{\omega \mp \omega_b}{ka} \qquad \text{et} \qquad \zeta_0 = \zeta,$$

les équations différentielles du 1er ordre

$$\left(\zeta_{\mp 1}\frac{d}{d\zeta_{\mp 1}} + 2\zeta_{\mp 1}^2 - 1\right) z_\pm - 2\zeta_{\mp 1}^2 = 0,$$

$$\left(\zeta\frac{d}{d\zeta} + 2\zeta^2 - 3\right) z_\parallel - 2\zeta^2 = 0$$

dont les solutions ([4]) $z_\pm = -\zeta_{\mp 1} Z(\zeta_{\mp 1})$, $z_\parallel = \zeta^2 Z'(\zeta)$ conduisent aux expressions finales pour $\sigma_\perp$, $\sigma_{\shortparallel}$, $\sigma_\parallel$

$$\sigma_\perp = -\frac{1}{2}\sigma_0\zeta[Z_{+1} + Z_{-1}],$$

$$\sigma_{\shortparallel} = \frac{i}{2}\sigma_0\zeta[Z_{+1} - Z_{-1}],$$

$$\sigma_\parallel = \sigma_0\zeta^2 Z',$$

avec

$$Z_n = Z(\zeta_n), \qquad \zeta_n = \frac{\omega + n\omega_b}{ka}, \qquad \zeta_0 = \zeta, \qquad Z' = \frac{d}{d\zeta}Z(\zeta)$$

et où Z (ζ) est la « fonction de dispersion du plasma », tabulée en ([5]).

Ces expressions sont identiques à celles que Sitenko et Stepanov ont obtenues ([6]) à partir d'un calcul microscopique. Ce résultat montre que la condition (5) permet de fermer correctement le système des équations hydrodynamiques, et qu'un calcul macroscopique peut remplacer le calcul microscopique dans les cas où celui-ci devient inextricable, comme par exemple, pour un plasma, en géométrie finie, inhomogène, ou à deux températures (hypothèse qui est certainement plus conforme à la présence d'un champ magnétique et à l'absence de collisions). Quoi qu'il en soit, cette méthode présente, semble-t-il le double intérêt d'utiliser les grandeurs macroscopiques, directement accessibles à l'expérience, et surtout, de rejeter toutes les difficultés du calcul microscopique dans l'intégration d'une équation différentielle — l'obtention de cette équation étant relativement aisée — intégration qui pourra être faite le cas échéant sur une calculatrice électronique.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) D. Quémada, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1455; VIe C. I. P. I. G., III, Paris, 1963, p. 253.

([2]) Ici v_g est complexe, ce qui rend difficile sa signification physique : *Cf.* Brillouin, *Wave Propagation and Group Velocity*, Acad. Press, N. Y., 1960.

([3]) I. Bernstein, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 10-21.

([4]) D. Quémada, Laboratoire des Hautes énergies, Rapport interne LP 38, Orsay, 1964

([5]) Fried et Conte, *The Plasma Dispersion Function*, Acad. Press, N. Y., 1961.

([6]) Sitenko et Stepanov, *J. E. T. P.*, 4, 1 957, p. 512-520.

(*Service de Physique des Plasmas,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le fonctionnement et les applications de deux compensateurs de puissance fluctuante en parallèle.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Bernard Trannoy**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs montrent que l'utilisation de deux compensateurs en parallèle permet de régler la composante inverse des courants absorbée par ces appareils, en modifiant uniquement la position de chacun des secondaires. L'utilisation de ces dispositifs se trouve ainsi facilitée.

Dans une Note précédente l'un de nous a présenté en collaboration avec M. Lalangue ([1]) un dispositif dénommé compensateur de puissance fluctuante. Branché en parallèle sur un réseau triphasé, équilibré en tension, cet appareil absorbe une composante inverse des courants dont le module est fonction de la valeur d'une impédance reliée au secondaire monophasé et dont la phase dépend de la position de ce secondaire par rapport à un primaire triphasé.

Cependant, un réglage continu du module de la composante inverse devient difficile lorsque l'impédance reliée au secondaire est constituée par des capacités. C'est pourquoi il est intéressant d'utiliser deux dispositifs compensateurs identiques en parallèle, aux secondaires desquels sont branchées des impédances égales.

Ils absorbent chacun au primaire des courants dont les composantes inverses ont le même module I_{i0} et dont les phases peuvent varier de o à 2π suivant les positions θ_1 et θ_2 des deux secondaires. Dans ces conditions la composante inverse résultante peut être réglée en module entre o et $2I_{i0}$ et en phase entre o et 2π uniquement en jouant sur la position de ces secondaires. Si nous déplaçons ceux-ci dans le même sens nous modifions la phase de la composante inverse résultante et si nous les déplaçons en sens inverse nous modifions son module. On dispose

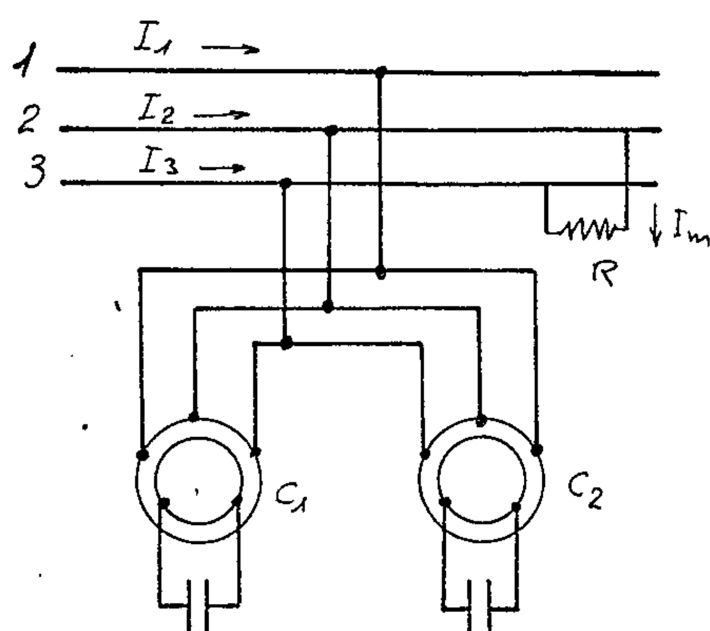


Fig. 1.

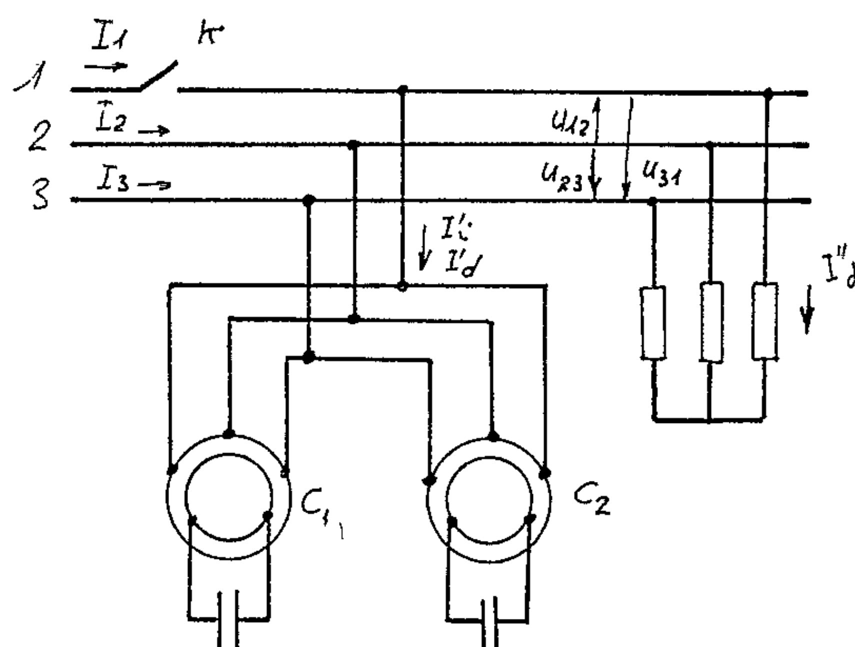


Fig. 3.

au total d'une puissance fluctuante maximale égale à deux fois celle mise en jeu par chaque compensateur.

La composante directe résultante des courants ne dépend que de la valeur des impédances utilisées par les dispositifs; elle reste donc constante. On peut d'ailleurs la rendre minimale en branchant en parallèle

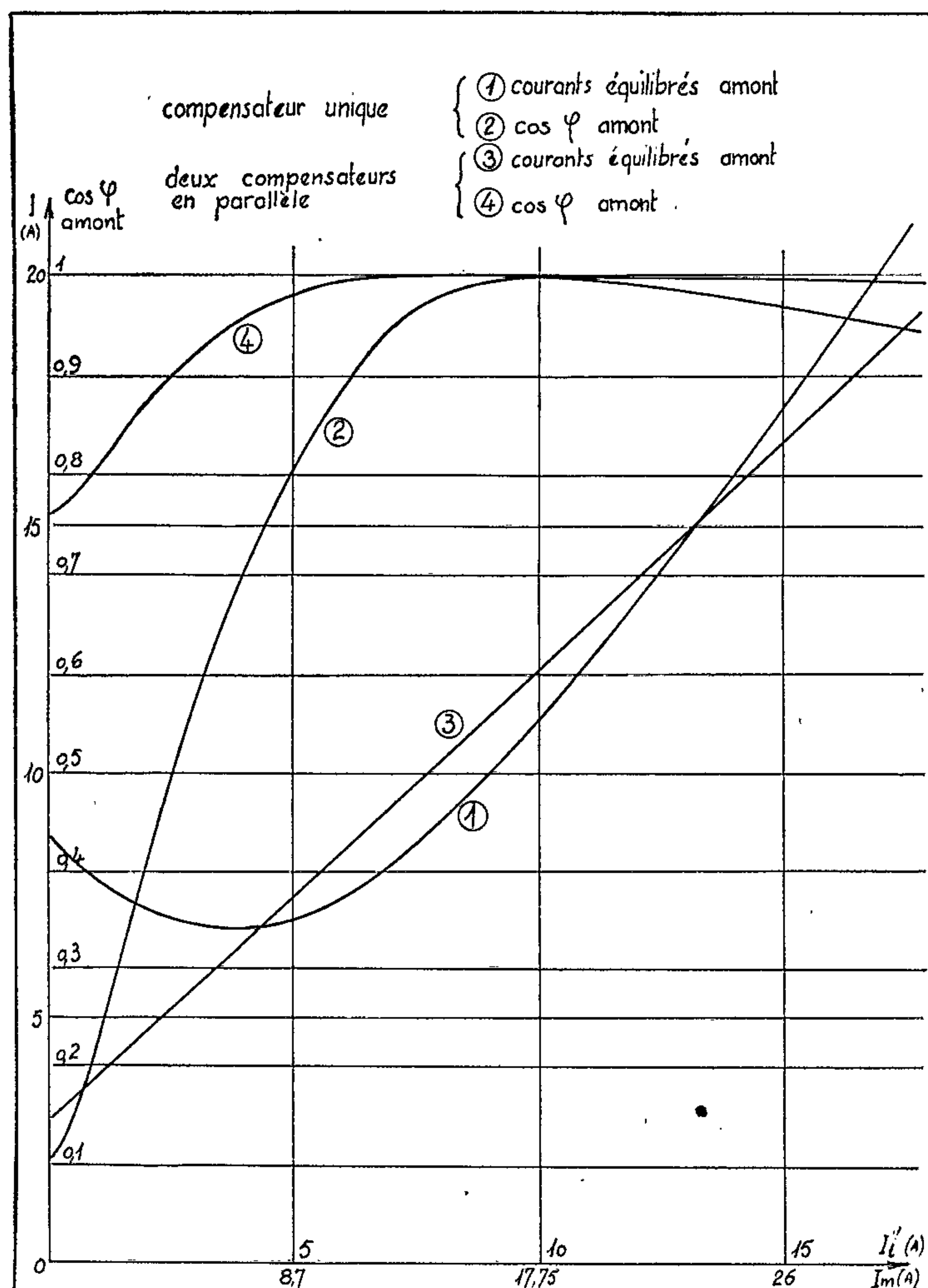


Fig. 2.

aux bornes des dispositifs compensateurs trois inductances ou trois capacités égales de valeur appropriée.

Nous avons appliqué le montage décrit ci-dessus à l'équilibrage en courant d'un réseau triphasé alimentant une charge monophasée résistive R (*fig.* 1).

Dans ce but, nous avons utilisé deux compensateurs de puissance fluctuante identiques de 8,8 kVA, primaire triphasé en étoile 220 V entre phases, secondaire monophasé 450 V. Les impédances secondaires utilisées étaient des capacités de 60 μF.

Nous avons figuré sur un même graphique (*fig.* 2), les valeurs présentées par les courants équilibrés amont I_1, I_2, I_3 et le cos φ amont, en fonction du courant I_m dans la charge monophasée. Cette représentation a été donnée dans le cas où l'équilibrage est réalisé avec un seul compensateur et des capacités secondaires variables (courbes 1 et 2), puis lorsque l'équilibrage est obtenu avec les deux compensateurs en parallèle (courbes 3 et 4).

On constate que lors de l'utilisation de deux compensateurs, les courants équilibrés amont sont proportionnels à I_m, ceci parce que la composante directe des courants mise en jeu par ces deux appareils est minimale.

Une autre application du dispositif présenté réside dans son utilisation en convertisseur statique monotriphasé. Soit un réseau triphasé équilibré en tension alimentant une charge triphasée symétrique qui absorbe une composante directe des courants I''_d et deux compensateurs en parallèle C_1 et C_2 qui absorbent globalement une composante directe des courants I'_d, et une composante inverse I'_i (*fig.* 3). Le courant dans la phase 1 est $I_1 = I'_d + I''_d + I'_i$.

I'_d et I''_d étant fixés, on peut en général trouver une valeur de I'_i en positionnant convenablement les secondaires, de telle sorte que $I'_i = - I''_d - I'_d$. Dans ces conditions, $I_1 = 0$, on peut ouvrir l'interrupteur K et la tension monophasée U_{23} est transformée en tensions triphasées équilibrées aux bornes de la charge.

A l'aide des deux compensateurs ci-dessus mentionnés, nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau, la tension monophasée U_{23} étant de 104 V et la charge symétrique étant résistive.

θ_1 (degré).	θ_2 (degré).	U_{12} (V).	U_{23} (V).	U_{31} (V).	I''_d (A).
304	71	106	106	110	0
307	79	102	104	104	1,7
307	93	102	104	106	3,8
307	97	104	103	104	4,6
301	111	101	103	102	6,5

Nous voyons donc que l'utilisation de deux dispositifs compensateurs en parallèle remplace avantageusement l'utilisation d'un seul appareil avec capacité secondaire variable. Les performances sont en général supérieures et le réglage, qui se réduit mise en positions convenables des deux secondaires, se trouve facilité. Il se prête en outre fort bien à un éventuel asservissement de l'ensemble, capable de rendre les applications présentées entièrement automatiques.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2185.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Cascades de transitions stimulées dans le néon pur.* Note (*) de MM. **Roger der Agobian**, **Jean-Louis Otto**, **Roland Cagnard** et **Rolland Echard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avions signalé récemment l'observation de huit transitions stimulées dans le spectre d'un maser optique à large bande utilisant une décharge dans le néon pur ([1]). Comme on peut le voir sur le diagramme d'énergie de la figure 1, cinq de ces transitions appartiennent au groupe $2p$ — $2s$ et sont issues des niveaux $2s_2$ et $2s_4$ optiquement connectés à l'état fondamental. On peut donc s'attendre à un peuplement particulièrement efficace de ces niveaux par excitation électronique directe suivant la réaction



(1) $$\text{Ne} + e \rightarrow \text{Ne}(2s_{2,4}) + e$$

soulignée par Bennett ([2]).

L'utilisation de miroirs diélectriques centrés au voisinage de 11 500 Å nous a permis d'observer quatre de ces transitions. Les miroirs diélectriques ont un coefficient de réflexion trop faible à 12 689 Å pour qu'il soit possible de faire osciller la transition $2p_3$ — $2s_4$.

Cependant la présence simultanée dans le spectre de l'oscillateur à large bande de transitions $2s$ — $3p$ aboutissant aux niveaux $2s_2$ et $2s_4$ suggère la

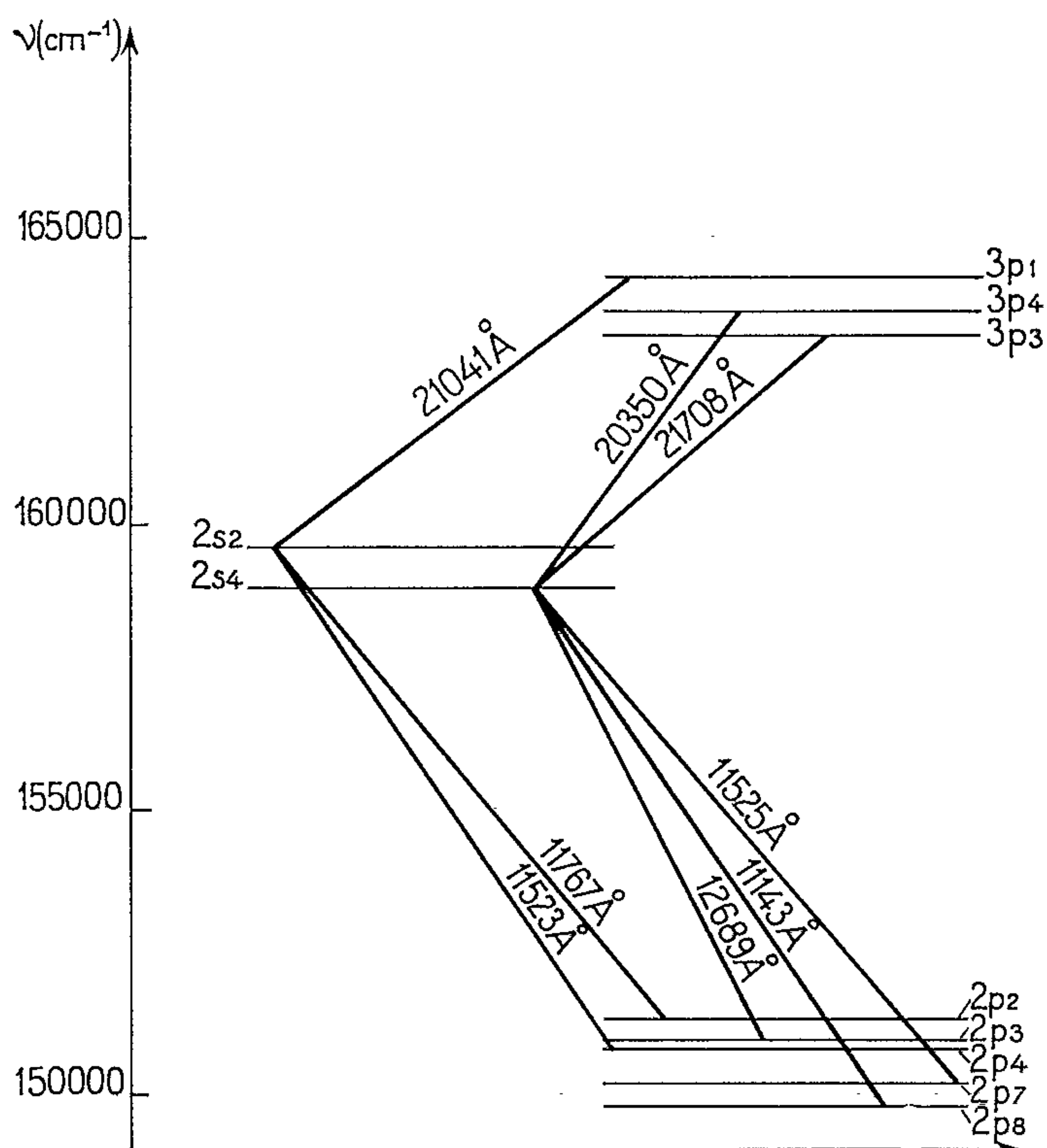


Fig. 1. — Transitions stimulées observées dans le néon pur.

possibilité d'un peuplement complémentaire sélectif des niveaux 2 s suivant un mécanisme décrit dans de précédentes Notes [(3) à (6)].

Pour vérifier cette hypothèse et déterminer l'importance de cet effet, nous avons mesuré le gain de ces différentes transitions en fonction de la pression, d'une part avec des miroirs à bande étroite centrés sur 11 500 Å et d'autre part avec des miroirs à large bande (coefficient de réflexion supérieur à 98 % dans tout le spectre infrarouge). Dans ces expériences, le gain est obtenu en faisant varier la longueur de la décharge jusqu'à l'extinction de l'oscillation. Le gain du milieu est alors exactement compensé par les

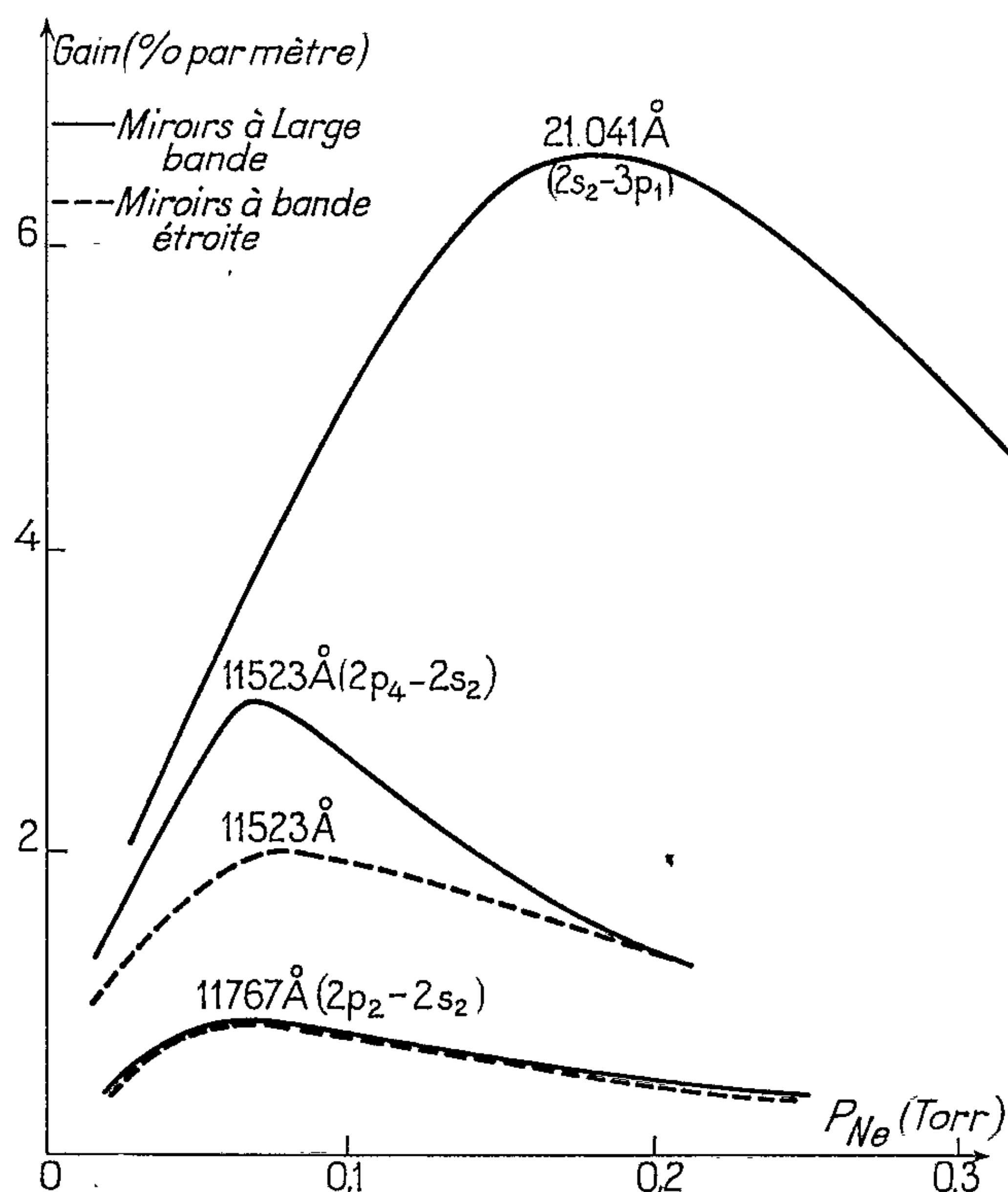
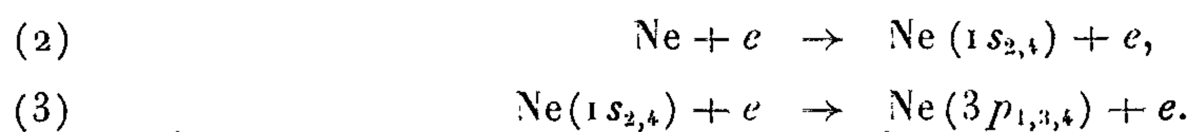


Fig. 2. — Gain des transitions stimulées couplées par le niveau $2s_2$. On remarquera l'accroissement notable du gain de la transition $2p_4 - 2s_2$ dû au peuplement sélectif du niveau $2s_2$.

pertes propres à l'oscillateur. La mesure de ces pertes nous fournit alors une borne supérieure du coefficient d'amplification du milieu.

La figure 2 représente les résultats obtenus pour les trois transitions couplées au niveau $2s_2$. On y remarquera le gain particulièrement élevé (environ 6 % par mètre) de la transition $2s_2 - 3p_1$ très supérieur à celui des transitions issues de $2s_2$ et notamment de la transition $2p_4 - 2s_2$ ($\lambda = 11\,523$ Å). On peut donc se demander quel est le mécanisme de peuplement des niveaux $3p$ puisque les transitions optiques les connectant au niveau fondamental sont interdites; il y correspond donc des sections efficaces très faibles pour un peuplement direct par des collisions électron-atome. De plus, aucune oscillation n'étant observée pour des transitions du

groupe $3p$ — $3s$, le peuplement des niveaux $3p$ ne peut être attribué à une émission stimulée en cascade. Il ne peut non plus être attribué à un peuplement radiatif à partir des niveaux supérieurs s ou d en raison de la grande longueur d'onde des transitions correspondantes. Le mode de peuplement le plus probable nous semble résulter des deux réactions suivantes :



$$\text{Ne} + e \rightarrow \text{Ne}(1s_{2,4}) + e, \tag{2}$$

$$\text{Ne}(1s_{2,4}) + e \rightarrow \text{Ne}(3p_{1,3,4}) + e. \tag{3}$$

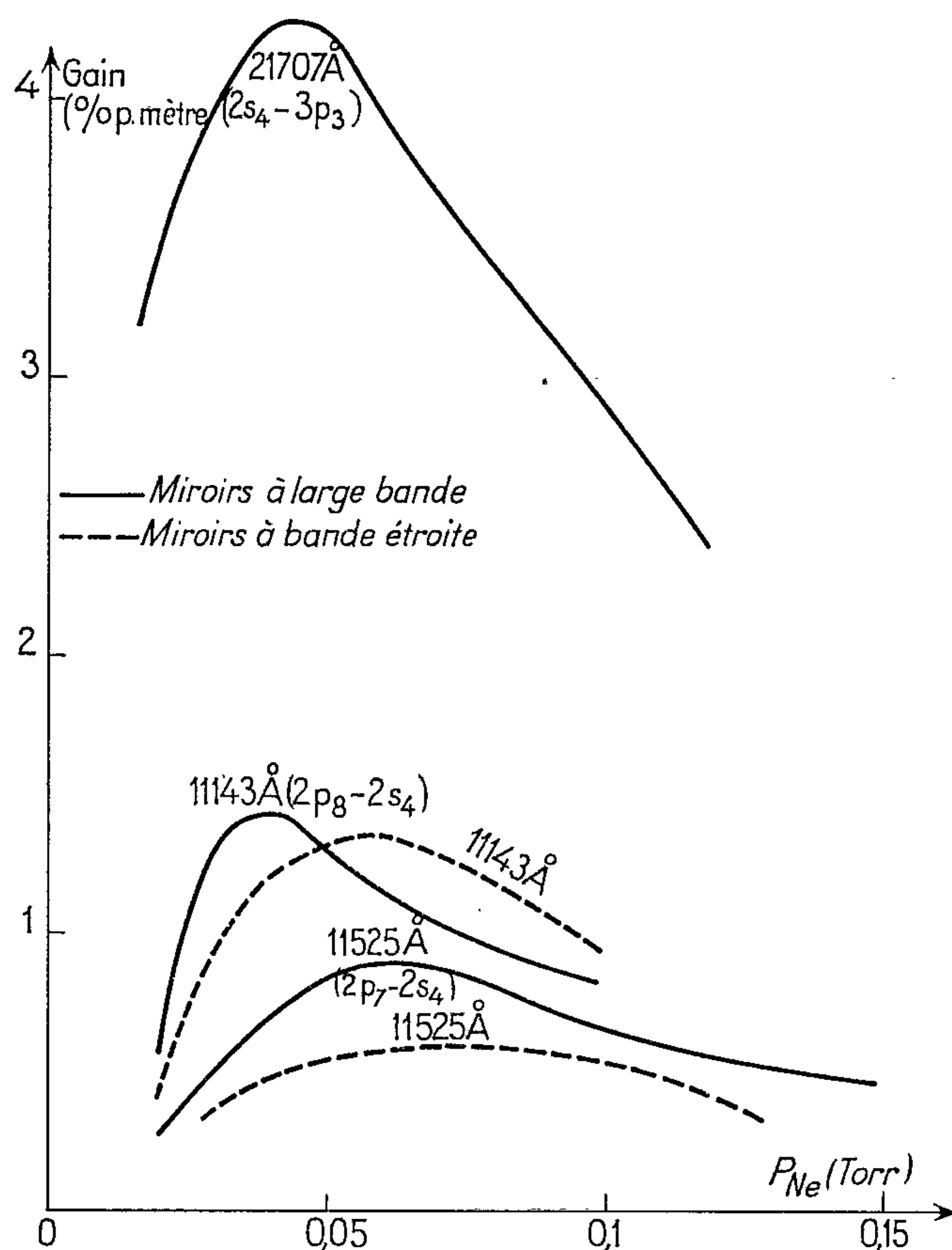


Fig. 3. — Gain des transitions couplées par le niveau $2s_4$. La transition $2s_4$ — $3p_3$ apporte une contribution sensible au gain des transitions issues de $2s_4$.

La densité des niveaux $1s_{2,4}$ (niveaux de résonance) est particulièrement élevée aux pressions utilisées en raison de la réabsorption du rayonnement qui allonge considérablement la durée de vie des atomes excités sur ces niveaux. De plus, la réaction (3) est favorisée par la faible différence d'énergie ($\Delta E \simeq 3{,}5$ eV) entre les niveaux $1s$ et $3p$, comparable à l'énergie moyenne des électrons libres du plasma.

L'oscillation à 21 041 Å observée avec les miroirs à large bande s'accompagne d'un accroissement notable du gain de la transition $2p_4$ — $2s_2$,

mais ne produit pas de variation sensible du gain de la transition $2\,p_2 - 2s_2$. Ceci est probablement dû à la dominance de la raie à 11 523 Å.

La figure 3 donne les résultats obtenus avec les transitions couplées au niveau $2s_4$. Nous n'y avons pas fait figurer la transition $2s_4 - 3p_4$ dont le gain très faible ($\simeq$ 0,3 % par mètre) culmine à environ 0,07 torr dans nos conditions expérimentales et qui n'apporte donc probablement pas une contribution importante au peuplement du niveau $2s_4$. On remarquera sur cette figure que le maximum de gain des transitions $2p_8 - 2s_4$ et $2p_7 - 2s_4$ se déplace vers les basses pressions quand on utilise des miroirs à large bande. Ce déplacement peut être attribué au peuplement sélectif du niveau $2s_4$ par la transition stimulée $2s_4 - 3p_3$.

De ces mesures, il résulte qu'un accroissement sensible de gain peut être obtenu pour certaines transitions infrarouges dans le néon pur par l'utilisation de miroirs à large bande.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) R. DER AGOBIAN, J. L. OTTO, R. CAGNARD et R. ECHARD, Communication présentée à la Réunion du groupe Optique et Spectroscopie de la Société française de Physique, 18 janvier 1964.

(2) W. R. BENNETT Jr., *Applied Optics*, Supplement on *Optical Masers*, 1962, p. 24.

(3) R. CAGNARD, R. DER AGOBIAN, R. ECHARD et J. L. OTTO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.

(4) R. DER AGOBIAN, J. L. OTTO, R. ECHARD et R. CAGNARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3844.

(5) J. L. OTTO, R. CAGNARD, R. ECHARD et R. DER AGOBIAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2779.

(6) R. DER AGOBIAN, R. CAGNARD, R. ECHARD et J. L. OTTO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3661.

(*Laboratoire Central des Télécommunications,*
46, *avenue de Breteuil, Paris* 7e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Structure fine des niveaux* $n\,^3P$ *de* ^4He. Note (*) de M. **Jean-Pierre Descoubes**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a mesuré par la méthode des « croisements de niveaux » la structure fine des premiers niveaux $n\,^3P$ de ^4He excité par bombardement électronique.

On sait que le bombardement d'atomes par des électrons monocinétiques lents permet l'excitation sélective des sous-niveaux Zeeman de certains niveaux atomiques [(1), (2)]. Cette propriété a été mise à profit dans le passé : on a étudié par résonance magnétique des niveaux atomiques excités [(3), (4)]. On utilise dans ces expériences les différences de population entre sous-niveaux obtenues lorsque la vitesse des électrons est parallèle au champ magnétique statique H_0.

Pour des raisons tout à fait analogues et de la même façon que pour l'excitation optique, on peut prévoir la possibilité d'induire de la « cohérence hertzienne » entre certains sous-niveaux, si l'excitation se fait par des électrons dont la vitesse est *perpendiculaire* au champ H_0. C'est ainsi que, dès 1928, Skinner a mesuré des durées de vie de niveaux du mercure, par la méthode de Hanle de dépolarisation magnétique (1). Plus récemment, Pebay et coll. ont mis en évidence de nombreux effets analogues [(5), (6)].

Nous avons utilisé cette même propriété pour observer des « croisements de niveaux » dans ^4He, ou, plus précisément, pour déterminer les valeurs du champ magnétique dans lequel deux sous-niveaux Zeeman issus de deux niveaux de structure fine proches viennent à avoir la même énergie. Par la méthode de Franken et coll. (7), nous avons pu en déduire, connaissant le diagramme Zeeman des états, la structure fine en champ nul.

Le principe de l'expérience est le suivant : soit, pour fixer les idées, l'état $n\,^3P$ de l'atome ^4He. En champ nul, il est composé de trois niveaux $n\,^3P_0$, $n\,^3P_1$, $n\,^3P_2$, dégénérés respectivement à l'ordre 1, 3, 5. Un champ magnétique faible lève la dégénérescence et décompose chaque niveau en sous-niveaux Zeeman (J, M). Lorsque le champ magnétique n'est plus très faible, nous continuerons à dénoter — par continuité — les niveaux par (J, M). Si le champ magnétique varie en passant par une valeur où (J, M) et (J', M') ont la même énergie (à leur largeur naturelle près) et si le bombardement électronique produit l'excitation d'une superposition linéaire de $|J, M\rangle$ et $|J', M'\rangle$, il se produit une brusque variation de la répartition spatiale de l'intensité lumineuse émise lors de la désexcitation (7).

Le montage expérimental est le suivant (*fig.* 1) : une cellule à bombardement électronique analogue à celles déjà utilisées pour la résonance magnétique ([3]) est placée dans le champ magnétique $\vec{H}_0$ de direction Oz, de sorte que la direction moyenne Ox du faisceau d'électrons est normale à Oz. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité de la lumière émise suivant Oz avec un état de polarisation donné. L'un, PM_1, donne une indication $I(\alpha)$ proportionnelle à l'intensité émise avec un vecteur électrique $\vec{E}_1$ faisant l'angle α avec Ox. L'autre, PM_2, donne l'indication

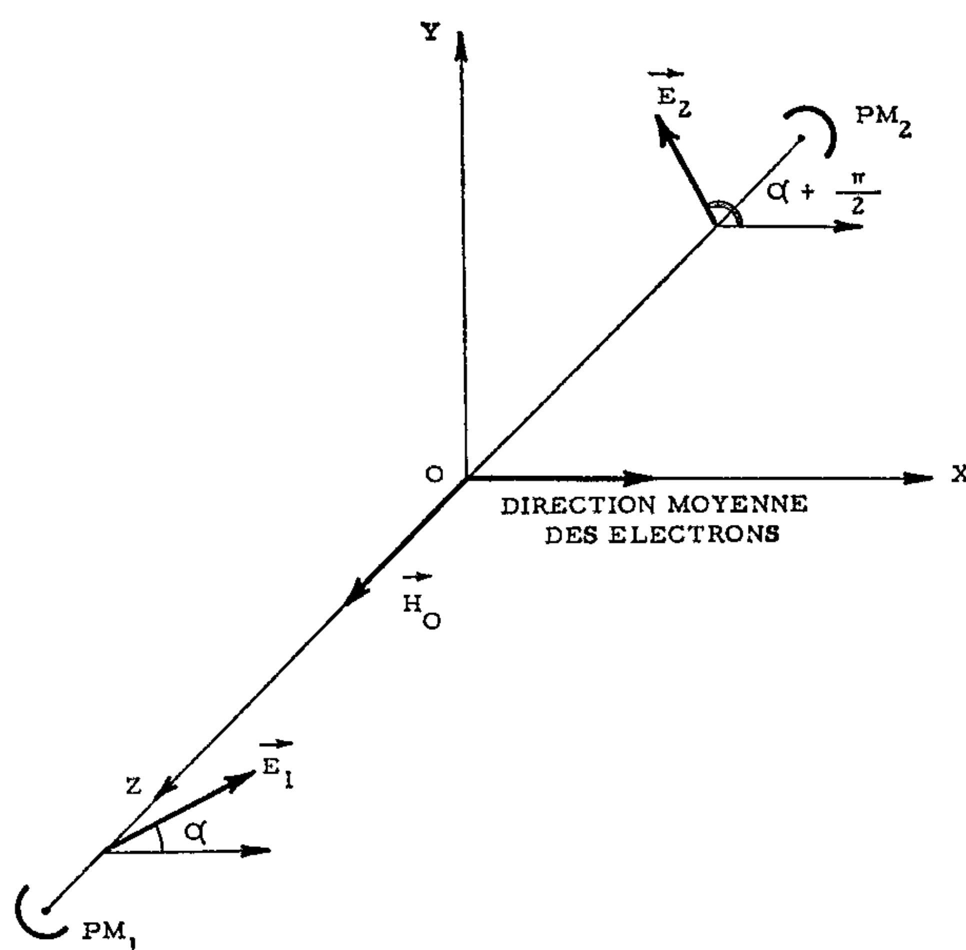


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

$I(\alpha + \pi/2)$ proportionnelle à l'intensité de la composante $\vec{E}_2$, à angle droit de $\vec{E}_1$. PM_1 et PM_2 sont montés en opposition, et l'on mesure en fonction de H_0 la différence $I(\alpha) - I(\alpha + \pi/2)$ au voisinage d'un point de croisement. Pour $\alpha = 0$ et $\pi/2$, on obtient des courbes d'absorption, pour $\alpha = \pi/4$ et $3\pi/4$, des courbes de dispersion (*fig.* 2) et, pour les autres valeurs de α, des formes intermédiaires. Le centre de ces raies donne le point de croisement cherché, la largeur des courbes d'absorption donne simplement la durée de vie τ des niveaux étudiés. L'étude précise des formes de courbes et des conditions d'observation fera l'objet d'une publication ultérieure.

Dans les conditions expérimentales décrites, on ne peut observer que des croisements tels que $|M - M'| = 2$, soit trois croisements. Le croisement entre les sous-niveaux (0, 0) et (2, 2) se produit dans un champ trop élevé pour être accessible à nos mesures. Le croisement de (1, −1) et (2, 1) est observé pour une valeur H_1 qui ne dépend que de l'écart $n^3P_1 - n^3P_2$; la connaissance de H_1 donne cet intervalle avec une bonne

précision. Enfin, le croisement de (1, 0) et (2, 2) est observé à la valeur H_2 du champ : H_2 dépend de l'écart $n^3P_1 - n^3P_2$ (déjà mesuré à partir de H_1) et aussi, mais très faiblement, de l'écart $n^3P_0 - n^3P_1$. Dans nos mesures, les valeurs de H_1 et H_2 sont obtenues avec une précision comprise entre 5.10^{-4} et 2.10^{-3} suivant les cas. Il en résulte que l'intervalle $n^3P_0 - n^3P_1$ est déterminé avec une assez faible précision.

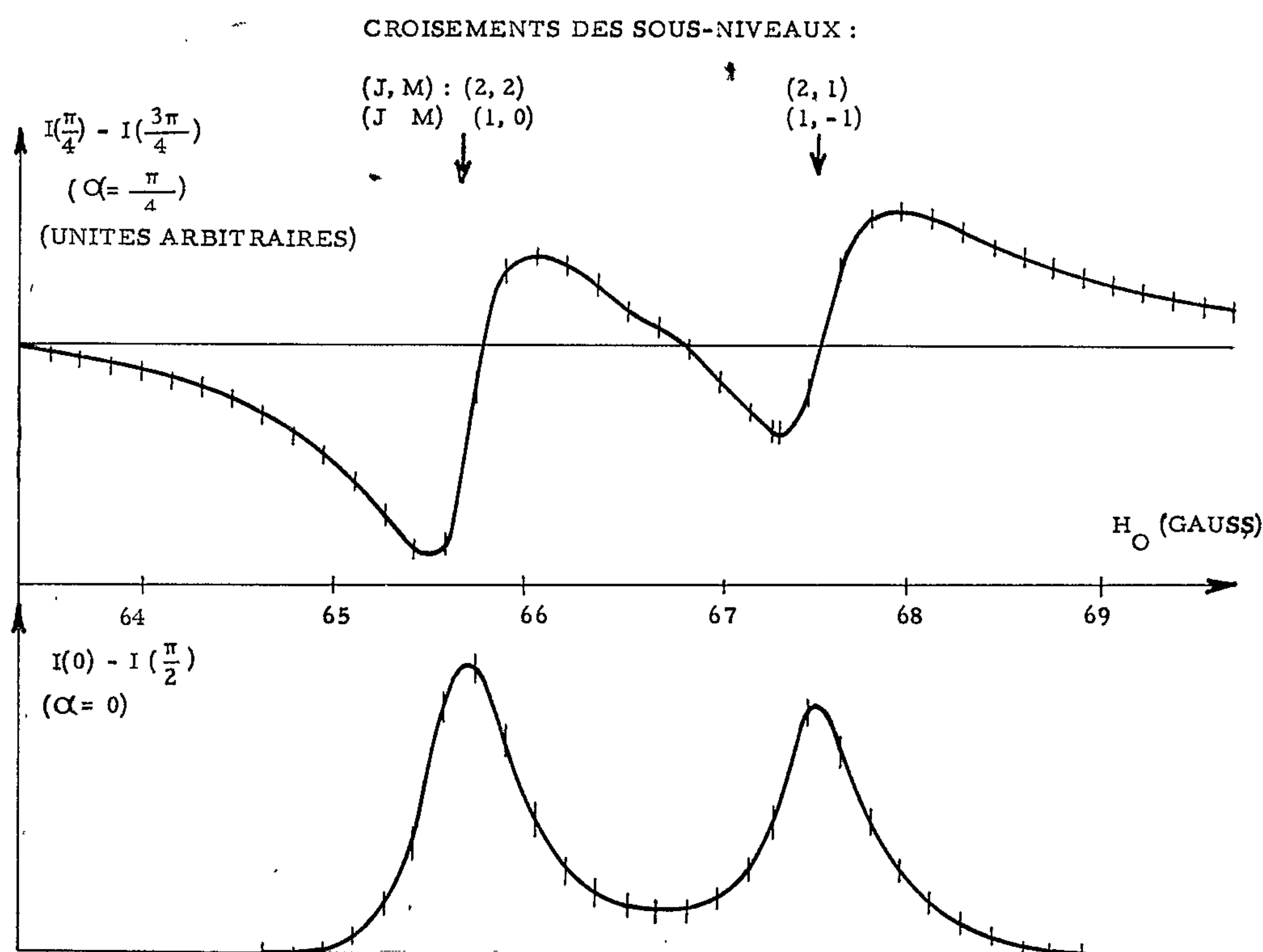


Fig. 2. — Courbes relatives aux niveaux 4^3P de ^4He.

Nos résultats sont présentés dans le tableau suivant (la colonne 2 indique la raie sur laquelle le croisement est observé).

Niveaux.	Longueur d'onde (Å).	$n^3P_1 - n^3P_2$ (Mc/s).	$n^3P_0 - n^3P_1$ (Mc/s).	τ ($\times 10^{-7}$ s).
3^3P	3 889	658,55	7 740 ± 980	0,90 ± 0,10
4^3P	3 188	270,7 ± 0,2	2 970 ± 300	1,67 ± 0,17
5^3P	2 945	135,5 ± 0,2	1 500 ± 200	2,06 ± 0,3
6^3P	2 829	78,24 ± 0,4	860 ± 200	2,7 ± 0,5

Comme on peut s'y attendre, on trouve que les intervalles de structure fine varient sensiblement comme $1/n^3$.

Lorsque le champ H_0 balaye la région autour des croisements de niveaux, les caractéristiques de la lumière reçue par PM_1 et PM_2 présentent,

outre la variation « résonnante » décrite ci-dessus, une variation monotone importante. Les courbes apparaissent sur un fond qui peut présenter une pente appréciable et qu'on doit soustraire. L'incertitude qui en résulte est assez forte.

Le champ magnétique a été étalonné en adoptant pour l'écart $3^3P_1 - 3^3P_2$ la valeur donnée par Lamb [8].

Des mesures sont en cours sur les niveaux correspondants de ^3He.

(*) Séance du 29 juin 1964.

[1] H. W. B. SKINNER et E. T. S. APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 117, 1928, p. 224.

[2] STEINER, *Z. Phys.*, 52, 1929, p. 516.

[3] J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959 (*J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721).

[4] G. W. SERIES, *Rep. Progr. Phys.*, 22, 1959, p. 280.

[5] A. FAURE, O. NEDELEC et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.

[6] O. NEDELEC, M. N. DESCHIZEAUX et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3130.

[7] F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS et R. H. SANDS, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 420.

[8] I. WIEDER et W. E. LAMB Jr., *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 125.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

POLARIMÉTRIE HERTZIENNE. — *Expression de l'ellipticité de l'effet Cotton-Mouton-Voigt hertzien et nouveaux résultats de mesures.* Note (*) de M. **René Sardos**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Expression de l'ellipticité de l'effet Cotton-Mouton-Voigt hertzien à partir de la théorie générale de Tsirulnikova. Fournissant de nouveaux exemples expérimentaux, l'auteur fait une comparaison des anomalies d'ellipticité et de rotation.

Dans un travail annexe j'ai calculé (1) l'ellipticité β et la rotation δ produite sur une vibration rectiligne incidente, inclinée de θ, par un milieu biréfringent dichroïque rectiligne caractérisé par les constantes de propagation principales

$$\alpha_y + j\beta_y = \frac{\omega}{c} n''_{\parallel} + j\frac{\omega}{c} n'_{\parallel},$$

$$\alpha_z + j\beta_z = \frac{\omega}{c} n''_{\perp} + j\frac{\omega}{c} n'_{\perp}.$$

J'ai obtenu les formules suivantes :

(1) $$\operatorname{tg} 2(\theta + \delta) = \frac{\sin 2\theta \cos[l(\beta_y - \beta_z)] \exp[-1(\alpha_y + \alpha_z)]}{\cos^2\theta \exp(-2\alpha_z l) - \sin^2\theta \exp(-2\alpha_y l)},$$

(2) $$\sin 2|\beta| = \frac{|\sin 2\theta \sin[l(\beta_y - \beta_z)]| \exp[-l(\alpha_y + \alpha_z)]}{\cos^2\theta \exp(-2\alpha_z l) + \sin^2\theta \exp(-2\alpha_y l)}$$

et j'ai de plus discuté du sens de parcours de l'ellipse suivant la méthode classique (2).

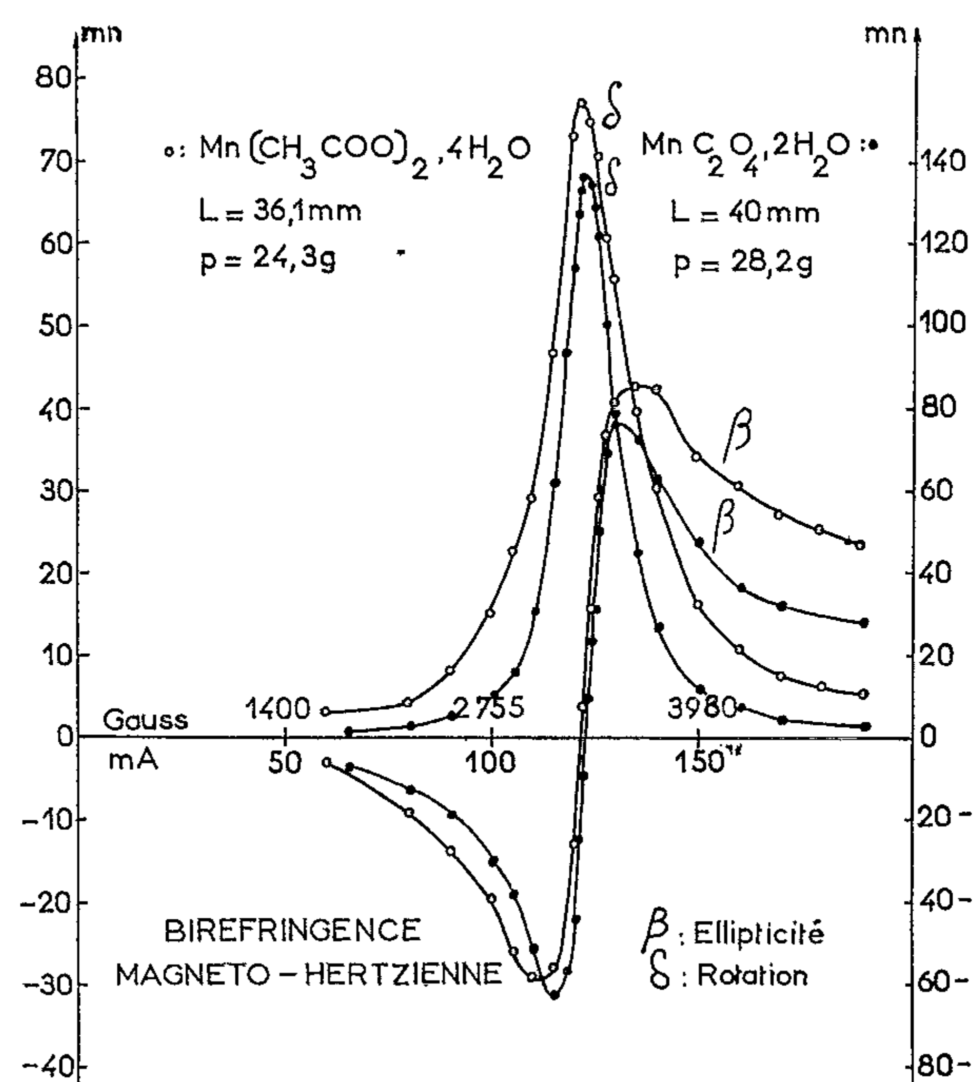


Fig. 1.

Dans ces formules, $\theta = (\vec{H}_0, \vec{e})$ est l'angle orienté du vecteur électrique de l'onde avec le champ H_0 et l l'épaisseur traversée.

Or dans un travail théorique antérieur sur l'effet Cotton-Mouton-Voigt, Tsirulnikova ([3]) donne les valeurs de $n'_\perp$; $n'_\parallel$; $n''_\perp$; $n''_\parallel$ en fonction des composantes du tenseur de susceptibilité χ.

En portant ces valeurs dans l'équation (1) et en faisant les mêmes approximations que Tsirulnikova, on obtient l'équation

$$\delta = \pi \sqrt{\varepsilon} \frac{\omega}{c} l(\chi''_\perp - \chi''_\parallel) \sin 2\theta$$

qui est, aux notations près, identique à celle qu'il a obtenue.

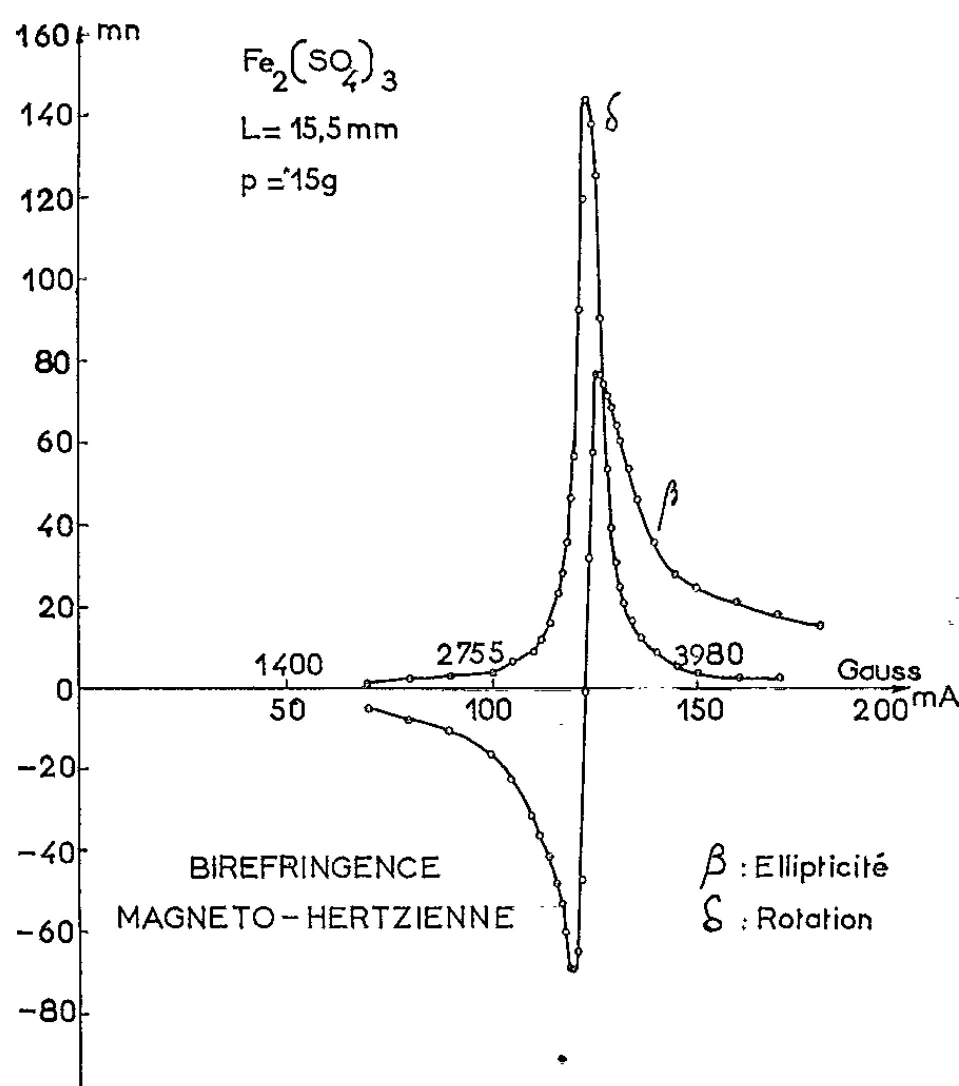


Fig. 2.

Les valeurs de χ'' sont données par diverses théories (Bloch, Shaposhnikov, Garstens, Wangsness et Bloch, etc.) et sont également directement accessibles à l'expérience.

J'ai vérifié expérimentalement à l'aide du polarimètre ellipsomètre précédemment décrit ([1]) l'interdépendance de δ et de $\sin 2\theta$.

En portant les valeurs de $n'_\parallel$; $n'_\perp$; $n''_\parallel$; $n''_\perp$ dans l'équation (2) et en tenant compte du sens de parcours des ellipses (ellipses droites = signe négatif) on obtient de même :

$$\beta = -\frac{\omega}{c} \pi \sqrt{\varepsilon}\, l(\chi'_\perp - \chi'_\parallel) \sin 2\theta.$$

Cette équation est valable en grandeur et en signe. J'ai également pu vérifier expérimentalement l'interdépendance de β et de $\sin 2\theta$.

Mais en pratique on donne, en général, les rotations en valeurs absolues, en indiquant que celles-ci font tourner le vecteur électrique de l'onde vers la perpendiculaire à H_0 et le vecteur magnétique vers H_0. D'autre part, on prend θ négatif, et égal en général à -45° pour avoir $(\vec{H}_0, \vec{h})$ positif. Dans ce cas, on a alors, pour des champs magnétiques inférieurs à la résonance une ellipse droite et pour des champs supérieurs à la résonance une ellipse gauche. C'est ainsi que les mesures que j'ai publiées ont été faites [(4), (5)].

Nous venons de voir que δ et β sont respectivement liés à $(\chi''_{\perp} - \chi''_{\parallel})$ et $(\chi'_{\perp} - \chi'_{\parallel})$. La rotation sera donc liée à l'ellipticité par les relations reliant χ'' et χ'. Dans les cas particulièrement simples où les équations de Bloch simplifiées sont suffisantes pour représenter le phénomène, nous aurons la variation maximale d'ellipticité qui sera égale à la rotation maximale. Ce qui se vérifie bien pour certains sels de manganèse (5). Mais en général, les équations de Bloch ne seront pas applicables et les relations reliant χ'' et χ' seront plus complexes. C'est ainsi que (5) pour le $CuSO_4$, $5H_2O$ et le $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, 24 H_2O on trouve des écarts notables.

Les courbes suivantes (*fig.* 1 et 2) représentent de nouveaux exemples de variations de la rotation (δ) et de l'ellipticité (β) de l'effet Cotton-Mouton-Voigt hertzien. Les échantillons utilisés ont été adaptés à l'aide de lames quart d'onde et le contrôle de cette adaptation a été effectué de l'extérieur suivant la méthode que j'ai préconisée (6). Les valeurs de δ sont données en valeurs absolues et les valeurs de β sont données avec leurs signes $(\vec{H}_0, \vec{h}) = 45^\circ$. Une analyse complète de ces résultats sera publiée ultérieurement, mais on peut immédiatement constater que, pour ces trois sels, le maximum de rotation est sensiblement égal à la variation maximale d'ellipticité.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) R. Sardos, Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, Communication du 14 mai 1964.

(2) C. Bruhat, *Optique*, édition revue par A. Kastler, Paris, 1954.

(3) L. M. Tsirulnikova, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36, n° 9, 1959, p. 1015.

(4) R. Sardos, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 51 S; 23, 1962, p. 407; 24, 1963, p. 307.

(5) R. Sardos, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5394.

(6) R. Sardos, Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, Communication du 11 mars 1964.

(Centre d'Optique ultrahertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude de certaines propriétés de cohérence de la lumière en interaction avec un électron lié.* Note (*) de M. **Denis de Brucq**, présentée par M. André Léauté.

La cohérence d'une radiation se définit de plusieurs façons. Dans le cas du rayonnement contenu dans une enceinte, M. Glauber (1) l'a caractérisée aux ordres successifs $n = 1, 2, 3, \ldots$ au moyen d'une suite de fonctions $G^{(n)}$, à valeurs complexes, relative à $2n$ points de l'enceinte $r_1, r_2, \ldots, r_{2n}$ et à $2n$ instants $t_1, t_2, \ldots, t_{2n}$ arbitraires. Il a, en outre, défini un état pur du rayonnement, appelé état parfaitement cohérent, pour lequel $G^{(n)}$ se factorise à tous les ordres. L'expression de $G^{(n)}$, qui fait intervenir seulement les opérateurs E^+, E^- du champ électrique et l'opérateur statistique, est également calculable en présence de charges interagissant avec le champ.

L'auteur de cette Note évalue en représentation d'interaction, selon la méthode des perturbations dépendant du temps, la probabilité d'absorption d'une radiation par un électron lié, ou d'émission spontanée et stimulée ou de diffusion élastique et de diffusion Raman. Il trouve que ces probabilités ont des expressions différentes selon l'état initial du rayonnement (parfaitement cohérent, ou mélange, etc.). Il détermine les fonctions $G^{(1)}$ et obtient des termes dépendant de deux modes, qui disparaissent en lumière naturelle.

Un système comprenant un champ électromagnétique et un électron lié, enfermé dans une cavité, est faiblement couplé; son évolution entre l'instant o et l'instant t peut être décrite à l'aide de la méthode des perturbations dépendant du temps, en introduisant la représentation d'interaction.

L'opérateur unitaire d'évolution des états, développé suivant les puissances entières de la constante de couplage s'écrit

$$U(t, 0) = 1 + U^{(1)}(t, 0) + U^{(2)}(t, 0) + \ldots.$$

La fonction $G^{(n)}$ de M. Glauber (1) a diverses expressions, selon le mode d'écriture de l'opérateur statistique et le choix d'un instant particulier : s'il s'agit de t_1, on a par exemple

$$G^{(n)} = \mathrm{Tr}[\rho(t_1) E^-(r_1, t_1) U(t_1, t_2) E^-(r_2, t_2) \ldots E^-(r_n, t_n) \times U(t_n, t_{n+1}) E^+(r_{n+1}, t_{n+1}) \ldots E^+(r_{2n}, t_{2n}) U(t_{2n}, t_1)].$$

Le champ électromagnétique est transverse et décomposé en modes $(-i)(\hbar\omega_k/2)^{1/2}\overline{U}_k(r)\, e^{i\omega_k t} a_k^+$. Le symbole k caractérise chaque mode. Par définition, les états parfaitement cohérents de M. Glauber, qu'il note $\prod_k |\alpha\rangle_k$, factorisent les fonctions $G^{(n)}$ du rayonnement libre pour tout n. On désignera, d'autre part, par $|m\rangle_k$ l'état dans lequel le mode k a un nombre bien déterminé m (entier) de quanta.

La lumière naturelle provenant des sources aux températures usuelles, ou jusqu'à des températures de plusieurs milliers de degrés, est émise par de nombreux atomes indépendants. Les modes occupés forment un spectre bien connu et, dans chacun d'eux, le nombre moyen de photons $\langle m\rangle_k$

est très petit; c'est une fonction $\langle m\rangle_k = \varepsilon(k, T)$. On compare cette émission avec une lumière parfaitement cohérente, telle que $\langle m\rangle_k = |\alpha_k|^2$ ait la même valeur $\varepsilon(k, T)$. On constate alors que les trois premiers coefficients diagonaux de la matrice densité, écrite dans la base $|m\rangle$, sont égaux à ε^2 près, tandis que la matrice densité de la lumière parfaitement cohérente présente deux coefficients diagonaux de l'ordre de $\sqrt{\varepsilon}$.

Les lois sur l'absorption d'une lumière parfaitement cohérente par un électron lié renferment certains termes qui n'ont pas d'équivalent en lumière naturelle : la probabilité d'absorption, par exemple, se met sous la forme d'un produit de deux facteurs. Le tableau ci-dessous compare les valeurs classiques des probabilités de transition, pour l'électron en lumière naturelle, aux valeurs calculées en lumière parfaitement cohérente.

Lumière naturelle.	Lumière parfaitement cohérente.
	Absorption $P_{\|1\rangle\to\|2\rangle}$.
$\sum_k \|N_k(t)\|^2\langle n\rangle_k$	$\left[\sum_k N_k(t)\,\alpha_k\right]\left[\sum_k \overline{N}_k(t)\,\overline{\alpha}_k\right] = \sum_{k_1\neq k_2} \overline{N}_{k_1}(t)\,N_{k_2}(t)\,\overline{\alpha}_{k_1}\alpha_{k_2} + \sum_{k_1\neq k_2} \|N_{k_1}(t)\|^2\langle n\rangle_{k_1}$
	Émission induite et spontanée $P_{\|2\rangle\to\|1\rangle}$.
$\sum_k \|N_k(t)\|^2(\langle n\rangle_k+1)$	$\sum_{k_1\neq k_2} \overline{N}_{k_1}(t)\,N_{k_2}(t)\,\overline{\alpha}_{k_1}\alpha_{k_2} + \sum_k \|N_k(t)\|^2(\langle n\rangle_k+1)$

On a également déterminé la fonction de corrélation $G^{(1)}$ de M. Glauber pour des états $p|1\rangle + q|2\rangle$ de l'électron, p et q complexes et $|p|^2+|q|^2=1$, lorsque la lumière incidente est naturelle, puis parfaitement cohérente. Après interaction avec l'électron dans l'état pur $|1\rangle$ fondamental, $G^{(1)}$ conserve $\prod_k |\alpha\rangle_k$ en facteur, tout en perdant sa parfaite cohérence; son expression devient

$$G^{(1)} = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} E(k_2, k_4)\left[\overline{\alpha}_{k_2}\alpha_{k_4} + \overline{N}_{k_1}(t_1)\,N_{k_3}(t_1, t_2)\,\alpha_{k_1}\overline{\alpha}_{k_2}\alpha_{k_3}\alpha_{k_4} - \overline{N}_{k_3}(t_1, t_2)\,N_{k_5}(t_2)\,\alpha_{k_3}\overline{\alpha}_{k_2}\alpha_{k_4}\alpha_{k_5} + \overline{N}_{k_1}(t_1)\,N_{k_5}(t_2)\,\overline{\alpha}_{k_1}\overline{\alpha}_{k_2}\alpha_{k_4}\alpha_{k_5}\right],$$

avec

$$E(k, k') = \frac{\hbar}{2}(\omega_k\omega_{k'})^{\frac{1}{2}}\,U_{\mu_1 k}(r_1)\,U_{\mu_2 k'}(r_2)\,e^{+i\omega_k t_1}e^{-i\omega_{k'} t_2}.$$

Les effets Rayleigh et Raman peuvent être traités simultanément sans préciser l'état final $|f\rangle$ de l'électron : si les états initial et final sont les mêmes, on a le premier effet; dans le cas contraire, et en l'absence de résonance, on a le second. Ces effets sont du second ordre et décrits par l'opérateur $U^{(2)}(t, 0)$.

Comme au paragraphe précédent, on constate l'apparition de termes de couplage entre modes voisins. Le tableau ci-après donne les valeurs

des probabilités de transition ainsi que la fonction de cohérence $G^{(1)}$ de l'onde sortante; k, indice des modes des photons incidents et k' de ceux des photons sortants.

Lumière naturelle.	Lumière parfaitement cohérente.
	$P_{\|1\rangle \to \|f\rangle}$.
$\sum_{k' \neq k} \overline{M}(f, k', k, 1)\, M(f, k', k, 1) \langle n \rangle_k$	$\left[\sum_{k \neq k'} \overline{M}(f, k', k, 1)\, \alpha_k\right] \left[\sum_{k \neq k'} M(f, k', k, 1)\, \alpha_k\right]$
	$G^{(1)}(r_1, t_1, r_2, t_2)$.
$\sum_{\substack{k' \neq k \\ k'_2 \neq k}} E(k'_1, k'_2)\, \overline{M}(f, k'_1, k, 1, t_1) \times M(f, k'_2, k, 1, t_2) \langle n \rangle_k$	$\sum_{\substack{k'_1 \neq k_1 \\ k'_2 \neq k_2}} E(k'_1, k'_2)\, \overline{M}(f, k'_1, k_1, 1, t_1) \times M(f, k'_2, k_2, 1, t_2)\, \overline{\alpha}_{k_1} \alpha_{k_2}$

Les termes mis en évidence donneraient lieu à des phénomènes nouveaux (qu'on peut décrire partiellement par la théorie semi-classique, sans quantifier le champ). On utiliserait une source du genre « laser », qui produit une lumière analogue à la lumière dite parfaitement cohérente.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) R. J. GLAUBER, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 2529; 131, 1963, p. 2766.

(Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude, par effet Raman, de la polarisabilité et de l'orientation de l'oscillateur* OH^- *dans l'hambergite.* Note (*) de MM. **Gérard William Cohen-Solal, Robert Lafont** et **Charles Bouhet**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de l'effet Raman de l'ion OH^- dans l'hambergite (Be_2BO_3OH), ce qui nous a donné le rapport $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{uu}$ des composantes du tenseur de polarisabilité électronique responsable de la diffusion Raman de OH^-, et nous a permis de placer l'hydrogène dans la maille du cristal.

Dans une Note antérieure (1), nous avons calculé théoriquement les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé ε_{ww}, $\varepsilon_{uu} = \varepsilon_{vv}$, de l'ion OH^- libre, de symétrie cylindrique, l'axe de symétrie Ow étant dirigé suivant O-H. Nous nous sommes proposés de vérifier notre théorie en étudiant l'effet Raman de l'hambergite qui possède un oscillateur OH très peu lié.

L'ion OH^- dans l'hambergite, Be_2BO_3OH. — L'hambergite est un cristal orthorhombique holoèdre (groupe fini D_{2h}). La maille appartient au groupe infini V_h^{15} ; elle contient huit « molécules », et a pour dimensions :

$$a = 9{,}73\ \text{Å}, \qquad b = 12{,}18\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}42\ \text{Å},$$

a, b et c étant dirigés respectivement suivant les axes cristallographiques Ox, Oy et Oz. La position des ions lourds dans la maille a été déterminée par Zachariasen (2), par une étude aux rayons X.

L'oscillation de valence de OH^- dans l'hambergite peut donner naissance à quatre oscillations actives en diffusion Raman (3). Par changement d'axes, nous pouvons exprimer en fonction de $\varepsilon_{uu} = \varepsilon_{vv}$ et ε_{ww} les composantes du tenseur de polarisabilité d'un groupement $(OH)_I$ de maille, en le rapportant aux axes x, y, z du cristal; en tenant compte des relations entre les cosinus directeurs, nous obtenons ainsi les formules

$$(1)\quad \begin{cases} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{uu} + \gamma'^2(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu}), & \varepsilon_{xy} = (\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu})\,\gamma'\gamma'', \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{uu} + \gamma''^2(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu}), & \varepsilon_{xz} = (\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu})\,\gamma'\sqrt{1 - \gamma'^2 - \gamma''^2}, \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{uu} + (1 - \gamma'^2 - \gamma''^2)(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu}), & \varepsilon_{yz} = (\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu})\,\gamma''\sqrt{1 - \gamma'^2 - \gamma''^2}, \end{cases}$$

γ' et γ'' étant les cosinus directeurs de l'axe Ow du groupement $(OH)_I$ par rapport à Ox et Oy, le couplage des oscillations des huit OH de la maille, compte tenu de leur position par rapport à $(OH)_I$, et de la symétrie des oscillations, nous donne les tenseurs de polarisabilité des quatre vibrations possibles de types A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} actives en diffusion Raman

$$A_{1g} = \begin{vmatrix} 8\varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 8\varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 8\varepsilon_{zz} \end{vmatrix}, \qquad B_{1g} = \begin{vmatrix} 0 & 8\varepsilon_{xy} & 0 \\ 8\varepsilon_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$B_{2g} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 8\varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ 8\varepsilon_{xz} & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad B_{3g} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8\varepsilon_{yz} \\ 0 & 8\varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix}.$$

Étude expérimentale : interprétation des résultats. — Le montage optique utilisé pour l'étude de l'effet Raman de l'hambergite est un montage transversal classique. Nous avons opéré en lumière incidente polarisée rectilignement, et nous avons analysé la lumière diffusée afin de séparer les composantes verticale et horizontale I et *i*.

Les mesures de fréquences et d'intensités, faites au microphotomètre Chalonge, nous ont permis de déceler dans le spectre de OH^- *uniquement deux raies :* l'une de type A_{1g}, de fréquence $\nu'_1 = 3\,407\ \text{cm}^{-1}$; l'autre de type B_{3g} de fréquence $\nu'_3 = 3\,468\ \text{cm}^{-1}$. Quels que soient les temps de pose utilisés, *les deux raies prévues de type* B_{1g} et B_{2g} n'apparaissent pas. Les intensités des raies étant proportionnelles aux ε_{ij}^2, nous avons immédiatement $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xz} = 0$.

Pour les deux oscillations actives, on obtient en valeurs relatives :

$$A_{1g}\ (3\,407\ \text{cm}^{-1}) \quad \begin{cases} \varepsilon_{xx} = 0,58, \\ \varepsilon_{yy} = 1, \\ \varepsilon_{zz} = 2,5, \end{cases} \qquad B_{3g}\ (3\,468\ \text{cm}^{-1}) \quad = \varepsilon_{yz} = 0,89.$$

D'après les formules (1), pour avoir $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xz} = 0$, il faut nécessairement $\gamma' = 0$, ce qui entraîne

$$A_{1g} \begin{cases} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{uu}, \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{uu} + \gamma''^2 (\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu}), \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{uu} + (1 - \gamma''^2)(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu}); \end{cases} \qquad B_{3g}\ \varepsilon_{yz} = (\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu})\,\gamma'' \sqrt{1 - \gamma''^2},$$

a. En fonction des valeurs expérimentales des rapports $\varepsilon_{xx}/\varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{yz}/\varepsilon_{yy}$ nous calculons

$$\gamma''^2 = 0,182 \qquad \text{et} \qquad \frac{\varepsilon_{ww}}{\varepsilon_{uu}} = 4,8.$$

Dans une étude théorique ([1]) de l'ion OH^-, nous avions obtenu pour le rapport $\varepsilon_{ww}/\varepsilon_{uu}$ la valeur 5,2.

Nous avons pu vérifier nos résultats en calculant ε_{zz} que nous n'avons pas utilisé : nous trouvons $\varepsilon_{zz} = 2,4$ au lieu de 2,5.

b. Orientation de OH^-. — Comme γ' est nul, *l'oscillateur* OH^- *se trouve dans le plan* (yz) de la maille. Si θ est l'angle que fait la direction de OH avec l'axe z, nous avons

$$\gamma'' = \sin\theta = \pm 0,182, \qquad \text{soit} \qquad \theta = \pm 25^\circ;$$

les atomes d'hydrogène peuvent se trouver de part et d'autre de l'axe z dans le plan (yz); à ces deux positions différentes correspondent en effet les mêmes résultats expérimentaux (*fig.* 1 et 2).

Position de l'hydrogène. — Nous avons essayé de lever cette ambiguïté à l'aide d'un modèle électrostatique. L'hydrogène H, lié directement à l'oxygène O_1 est soumis à l'influence de O_2. L'énergie potentielle V de ce système est égale à la somme de trois contributions :

$$V = V_{O_1H_1} + V_{O_2H_1} + V_{O_1O_2}.$$

Soient $r = O_1H_1$, $R = O_1O_2$, $\rho = O_2H$ et α l'angle que fait O_1H_1 avec O_1O_2; on peut écrire

$$V_{O_1H_1} = -\frac{ZZ'e^2}{r} + \frac{B}{r^n}, \qquad V_{O_2H_1} = -\frac{ZZ'e^2}{\rho} + \frac{B}{\rho^n}, \qquad V_{O_1O_2} = \frac{Z'^2e^2}{R}.$$

Dans les expressions de $V_{O_1H_1}$ et $V_{O_2H_1}$ les termes en B/r^n et B/ρ^n représentent l'énergie de répulsion entre les ions. Pour B, nous prenons la valeur $B_0 = (1/n)\,ZZ'e^2r_0^{n-1}$ imposée dans le cas de l'ion OH^- libre par la condition de stabilité, r_0 étant la distance interatomique d'équilibre, n un exposant égal à 18/7 ([1]). Pour $V_{O_1O_2}$ nous n'avons retenu que l'énergie de répulsion coulombienne. Les charges respectives de l'hydrogène et de l'oxygène sont Ze et $Z'e$.

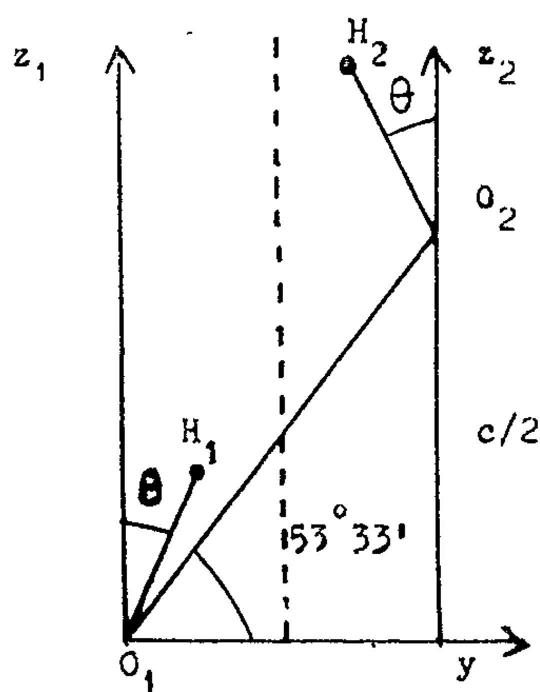


Fig. 1.

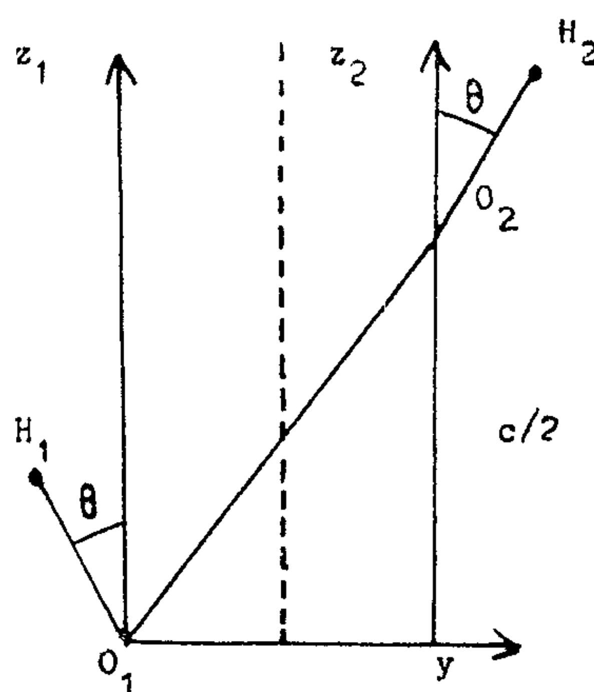


Fig. 2.

En écrivant que l'énergie potentielle totale V est minimale pour les distances d'équilibre $r = r_1$ et $R = R_1$ (ρ dépend de r et R), nous avons obtenu la relation

$$\frac{ZZ'e^2}{r_1} - \frac{nB_0}{r_1^{n+1}} = \frac{R_1\cos\alpha - r_1}{R_1 - r_1\cos\alpha}\,\frac{Z'^2e^2}{r_1^2}.$$

La constante de rappel $K_0 = \mu\omega^2$ qui donne la fréquence fondamentale du vibrateur OH^- libre est égale à

$$K_0 = \left(\frac{\partial^2 V_{OH}}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = \frac{ZZ'e^2}{r_0^3}(n-1) = \mu\omega_0^2.$$

La distance interatomique r_1 de l'ion OH dans le cristal est peu différente de r_0, si bien que nous pouvons écrire en différentiant K_0 :

$$\frac{r_1 - r}{r_0} = -\frac{2}{3}\,\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_0},$$

où ω_1 est la fréquence de la vibration de OH dans le cristal, égale à 3 400 cm^{-1} environ, alors que ω_0 est égale à 3 600 cm^{-1} environ. Connaissant ainsi r_1, nous avons pu calculer l'angle α, pour lequel nous

avons trouvé la *valeur de* 57°. Comme O_1O_2 fait un angle de 36° avec l'axe cristallographique O_1z, nous voyons que l'angle de O_1H_1, avec O_1z est de 21°, en assez bon accord avec les résultats de nos expériences et *que* H_1 *se trouve à l'extérieur de la zone* O_1O_2 (*fig.* 2). Dans ce cas, l'arrangement des atomes d'hydrogène dans la maille de l'hambergite convient aux règles de Pauling, selon lesquelles les cations sont éloignés le plus possible les uns des autres.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) G. W. Cohen-Solal, Ch. Bouhet et A. Bassompierre, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4941.

(2) Zachariasen, *Z. Krist.*, 76, 1931, p. 289.

(3) J.-P. Mathieu, *Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux*, Hermann, Paris, 1945, p. 322.

(4) Travail non publié.

(*Laboratoire de Physique de l'État cristallin, Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur un détecteur sonique pour chambre à étincelles.* Note (*) de MM. **André Baumy**, **François Lemeilleur** et **Maurice Scherer**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les chambres à étincelles soniques nécessitent la mise au point de transducteurs qui permettent la détection de l'onde de choc émise par une étincelle (1). Nous avons essayé différents types de transducteurs et avons mis au point une sonde électrostatique à capacité (2).

1. *Mise au point du transducteur.* — Les sondes doivent avoir une sensibilité constante dans un domaine angulaire d'environ 180°; elles constituent des capacités cylindriques à diélectrique déformable (*fig.* 1). Nous avons essayé différents diélectriques : mylar, air, gélatine, alcool polyvinylique, polythène, gomme laque. Ce dernier a permis d'obtenir une amplitude de 200 mV; avec un temps de montée de 2 μs, une directivité de l'ordre de 180° et une bonne reproductivité. Ces mesures ont été faites pour un diamètre extérieur de sonde de 5 mm, une polarisation de 300 V et une énergie de 0,065 J, à 15 cm de l'étincelle à l'intérieur d'un « gap » de 1 cm (*fig.* 2 et 3). Le temps de montée reste indépendant de la distance à l'étincelle.

2. *Propagation des ondes de choc.* — On a mesuré l'amplitude en fonction de la distance (*fig.* 4). On peut comparer les résultats expérimentaux avec les courbes en k/R et k'/R^2 qui sont les lois théoriques d'atténuation des amplitudes d'une onde cylindrique et d'une onde sphérique en fonction de la distance R.

Pour une onde de choc, la vitesse étant plus rapide auprès de l'étincelle, on relie (3) la distance parcourue au temps de parcours T par la relation suivante :

$$R = v_0 T + \Delta R, \tag{1}$$

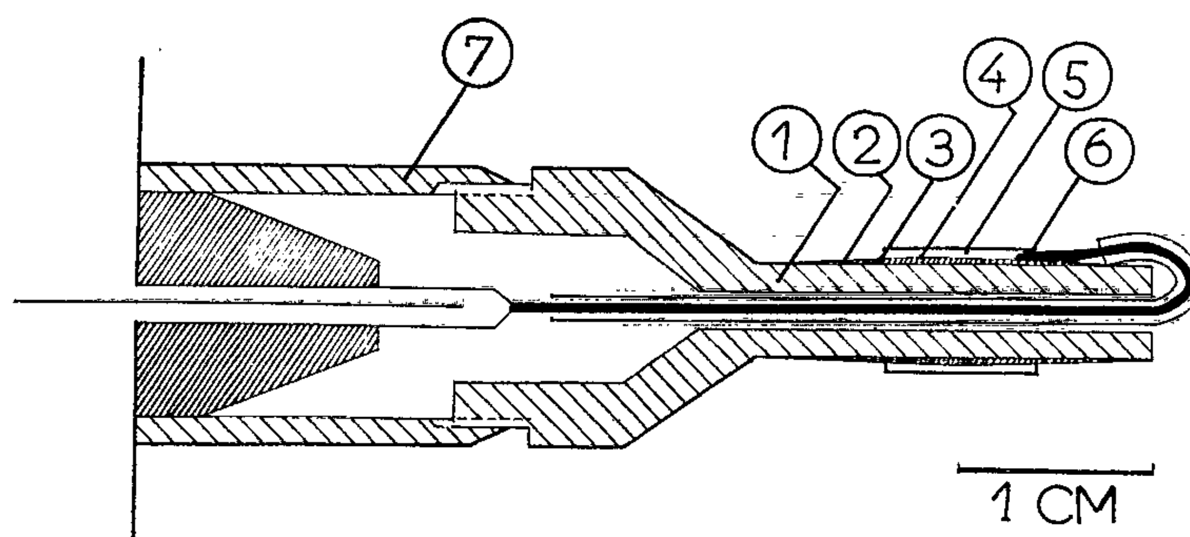


Fig. 1. — Coupe d'une sonde. — 1, tête de sonde en aluminium poli; 2, surface d'aluminium poli; 3, gomme laque; 4, surface aluminée; 5, mylar; 6, contact électrique; 7, plug.

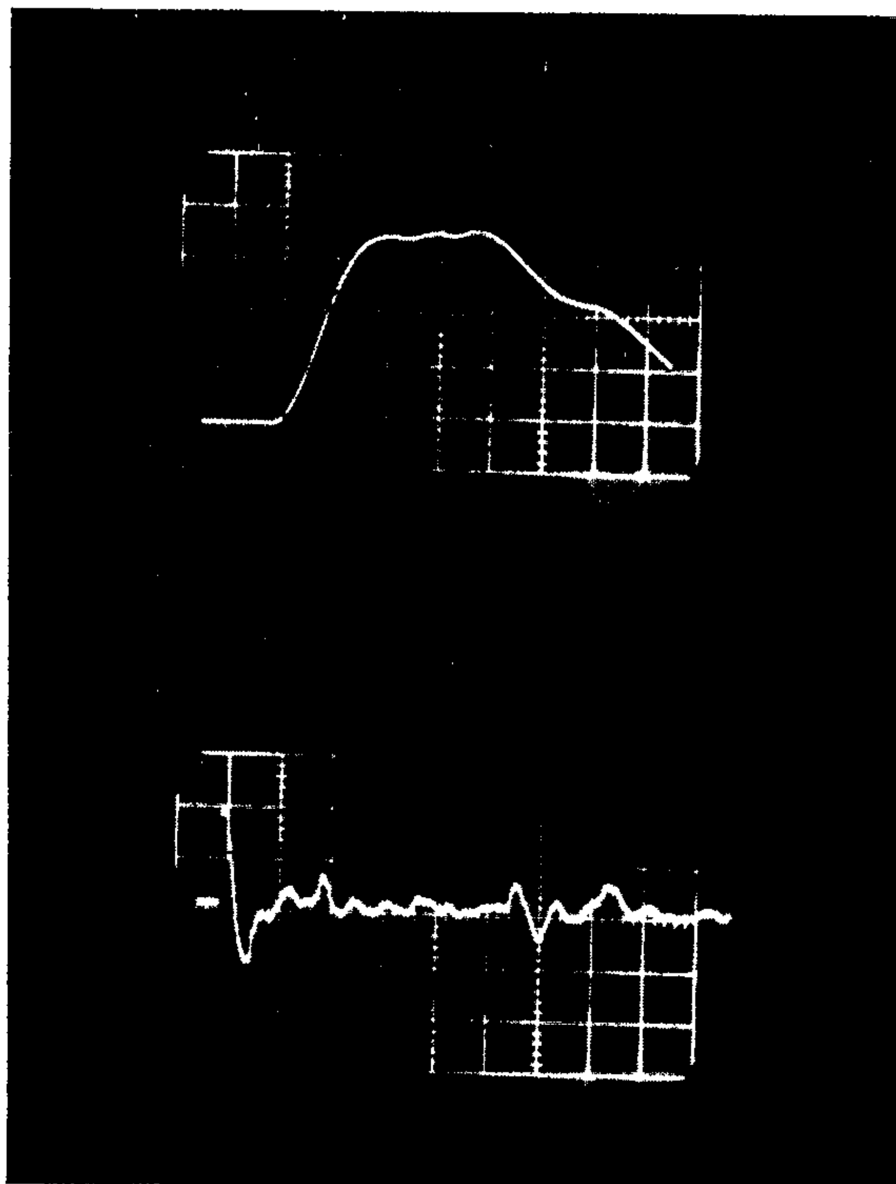


Fig. 2. — Réponse de sonde. — Sonde placée à 15 cm de l'étincelle et entre deux plaques distantes de 1 cm. Trace supérieure : vitesse de balayage, 2 μs/cm; amplitude, 50 mV/cm. Trace inférieure : vitesse de balayage, 50 μs/cm; amplitude, 100 mV/cm.

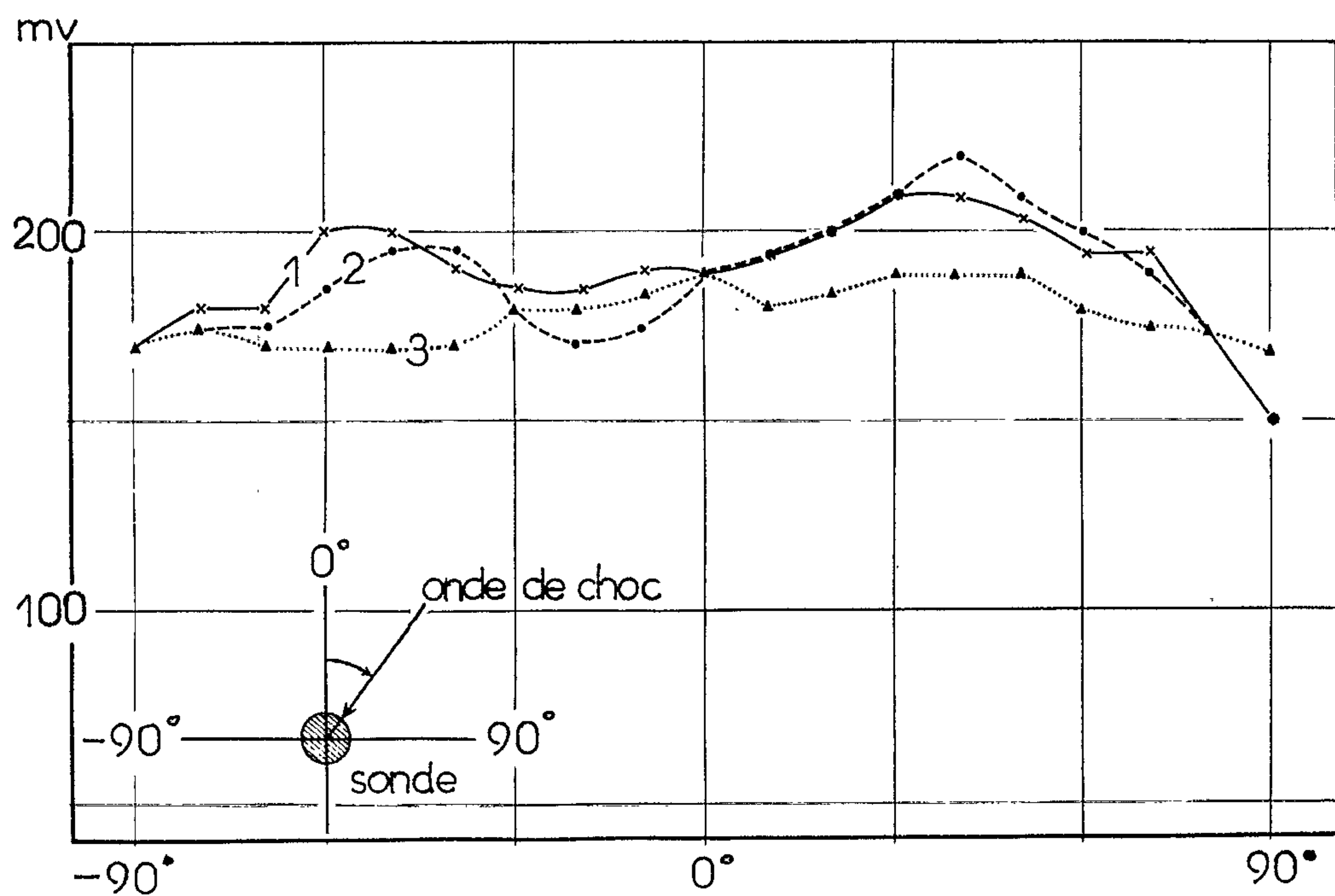


Fig. 3. — Courbe de directivité pour trois sondes à la gomme laque. « Gap » de 1 cm, énergie de 0,065 J, distance de la sonde à l'étincelle : 15 cm.

où v_0 est la vitesse asymptoptique et ΔR une correction qui dépend de R et qui est introduite pour tenir compte de la variation de la

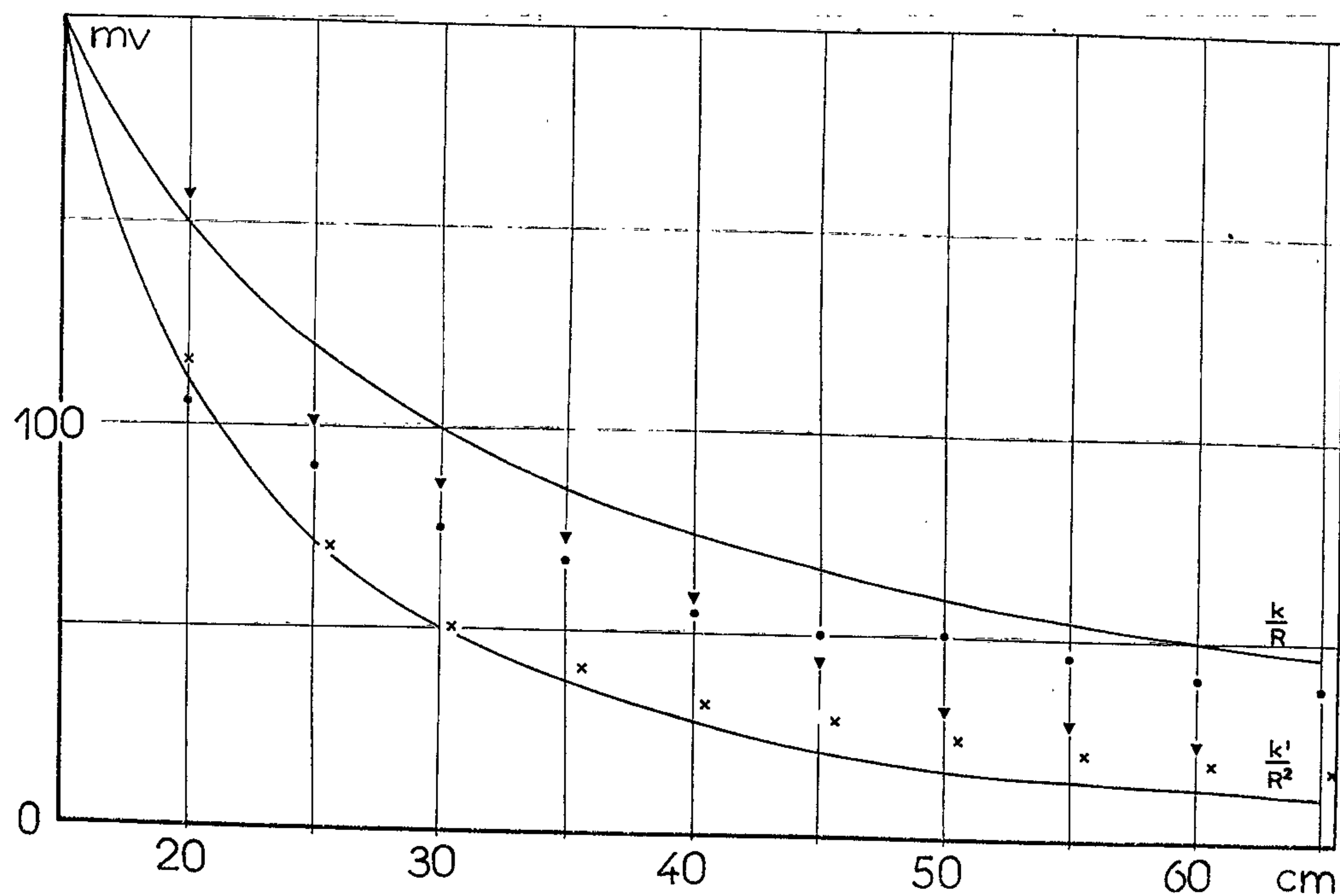


Fig. 4. — Amplitude en fonction de la distance. — ×, air libre; ●, « gap » de 1 cm à plaques épaisses; ∇, « gap » de 1 cm à plaques minces.

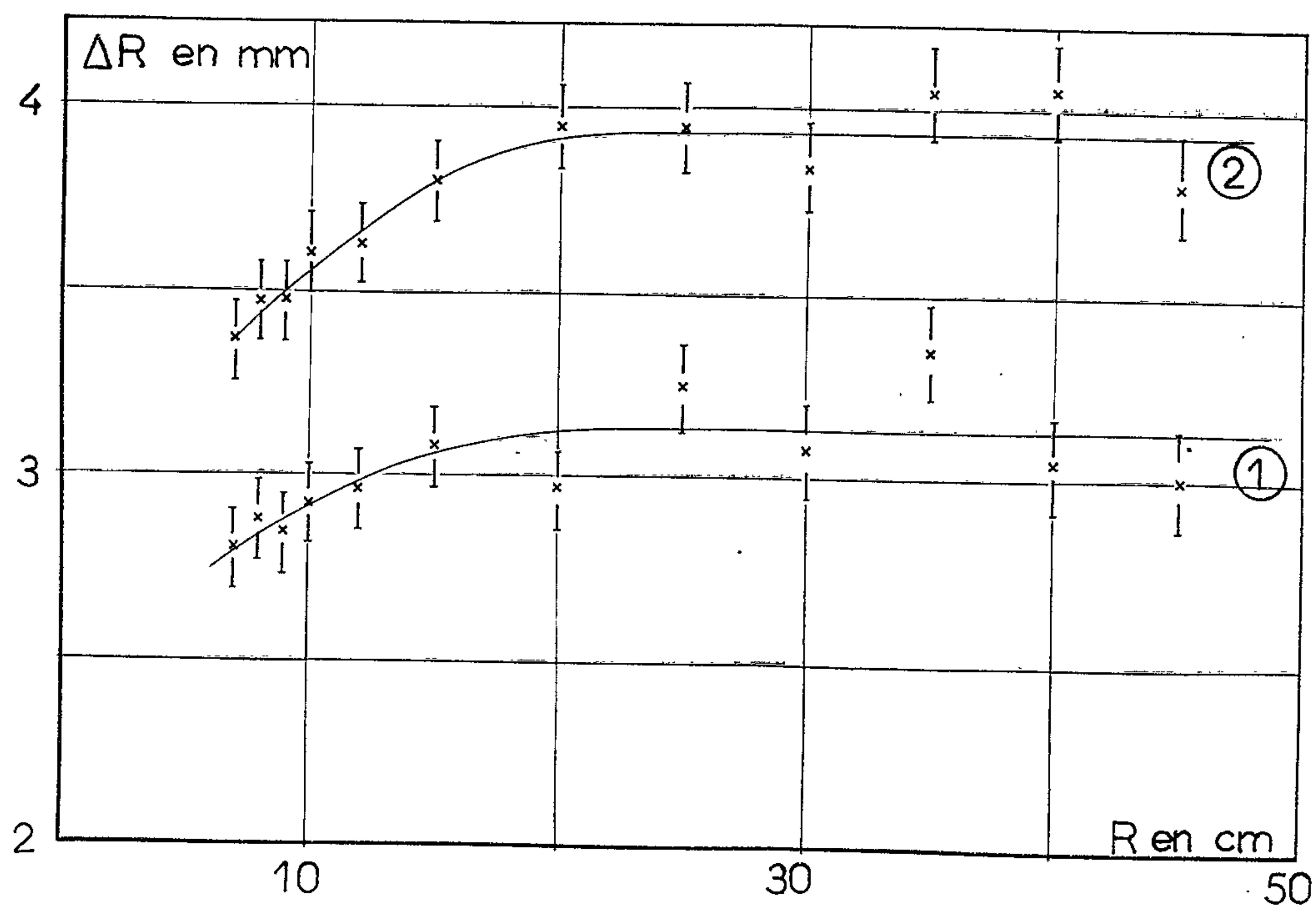


Fig. 5. — ΔR en fonction de la distance dans un « gap ». 23°C; courbe 1 à 6 kV; courbe 2 à 8 kV.

vitesse de l'onde de choc. On a mesuré ΔR en fonction de la distance R :

a. dans l'air libre :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{A^2}{R^2} \quad \text{ce qui donne} \quad R = \text{arc tg} \frac{R}{A} \quad \text{à partir de (1) ;}$$

b. dans un « gap » :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{K}{R}, \quad \text{ce qui donne} \quad R = K \log \frac{R + K}{K}.$$

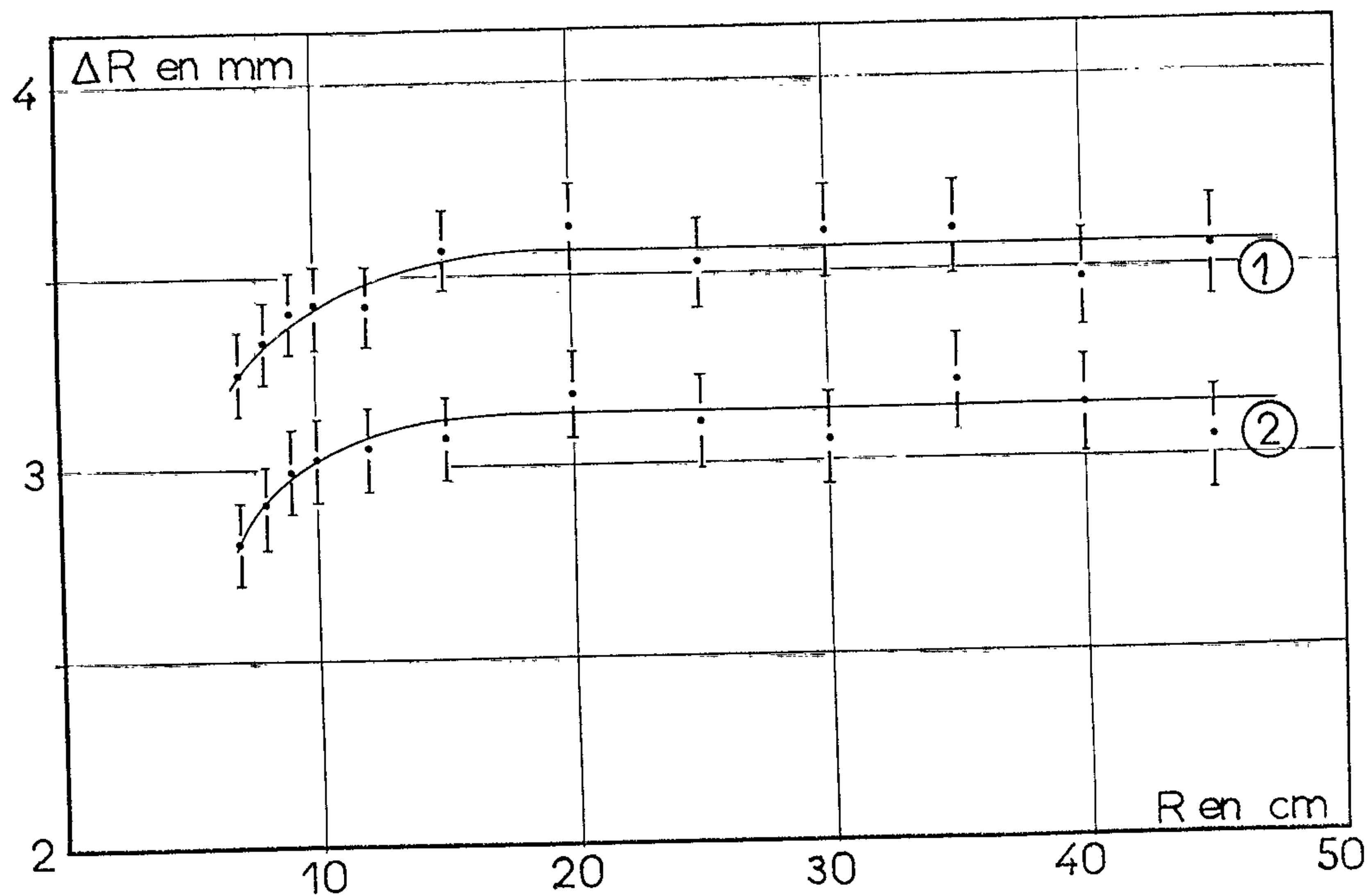


Fig. 6. — ΔR en fonction de la distance dans l'air libre. 21°C; courbe 1 à 8 kV; courbe 2 à 6 kV.

Ceci conduit à prévoir que la vitesse tend vers une limite dans l'air libre (onde sphérique) et continue à décroître dans sa propagation entre deux plaques parallèles (onde cylindrique). Les mesures que nous avons faites (*fig.* 5 et 6) montrent que dans les deux cas, ΔR tend vers une limite. Il en est de même de la vitesse. Dans un « gap », cependant, la valeur asymptoptique de la vitesse est atteinte pour une distance plus grande que dans l'air libre et il est vraisemblable que cette conclusion reste indépendante de la nature du gaz.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) C. WHITEHEAD, *Electronic nuclear Colloque*, Paris, 1963, p. 379.

(2) La construction des sondes a été grandement facilitée par les renseignements que M. Maglic a bien voulu nous fournir.

(3) E. LILLETHUN, B. MAGLSC, G. MANNING, C. A. STAHLBRANDT, A. E. TAYLOR et T. G. WALKER, Rapport 8422 du C.E.R.N. (13 décembre 1962).

(*Laboratoire de Physique corpusculaire de la Faculté des Sciences de Caen.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre d'électrons de conversion émis au cours de la transmutation* ^{234}Pa (6,7 h) → ^{234}U. Note (*) de Mmes **Chantal Briançon**, **Yvette Legoux**, MM. **Jean Merinis**, **Roland Muxart** et **Jacques Vernois**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude, par spectrométrie magnétique à 180°, du spectre d'électrons de conversion du rayonnement γ émis au cours de la transmutation de ^{234}Pa (6,7 h) vers ^{234}U. De nouvelles raies de conversion ont pu être observées. Des valeurs de rapports de conversion sont données pour certaines transitions.

La désintégration de l'uranium Z, isomère de période 6,7 h de ^{234}Pa, vers les niveaux de ^{234}U a fait l'objet de différentes recherches. Les travaux les plus récents sont ceux de Ong Ping Hok ([1]), P. W. De Lange et coll. ([2]), S. Bjørnholm et O. B. Nielsen ([3]). D'autres travaux, antérieurs, sont cités dans la référence ([3]). Le nombre des niveaux est tel (il existe des niveaux excités jusqu'à plus de 2 MeV) que les schémas proposés sont très différents les uns des autres. Ceci s'explique aussi par le fait que les études citées n'ont pu être effectuées qu'en spectrométrie γ ou en spectrométrie β avec des spectrographes à grande luminosité mais d'un pouvoir de résolution assez réduit, en raison de la faible intensité des sources obtenues : les énergies ont donc été déterminées avec peu de précision.

Nous avons donc repris l'étude du spectre d'électrons de conversion à l'aide de spectrographes magnétiques semi-circulaires à détection photographique.

Préparation des sources. — Les sources de UZ ont été préparées à partir d'environ 10 mC de UXI (^{234}Th), isolés de 112 kg d'uranium. L'uranium, préalablement purifié par précipitation du peroxyde et mis en solution HCl 5 N, est traité, à l'échelle semi-industrielle, par du phosphate tributylique (TBP) dans des colonnes d'extraction par solvant pulsées. Tandis que l'uranium est extraît dans la phase organique, le thorium est retenu dans la phase aqueuse qui contient diverses impuretés : fer, plomb, alcalino-terreux, un peu d'uranium, etc. Le thorium est ensuite isolé par la suite d'opérations chimiques suivantes : *a.* élimination du plomb par précipitation en milieu chlorhydrique; *b.* extraction par le TBP en milieu chlorhydrique 12 N, et retour par lavage à l'eau; *c.* précipitation des fluorures insolubles; *d.* attaque perchlorique des fluorures; *e.* précipitations fractionnées des hydroxydes, puis des iodates en milieu nitrique concentré; *f.* mise en solution chlorhydrique et réduction des iodates; *g.* précipitation et calcination des hydroxydes; *h.* chloruration des oxydes et sublimation fractionnée des chlorures. 350 mg de chlorure de thorium pur sont ainsi obtenus avec un rendement chimique global de 60 %.

La séparation Th-UZ est réalisée, suivant une méthode générale décrite précédemment ([4]), dans un tube de quartz le long duquel est établi un

gradient de température entre 850 et 60°C. Le thorium se condense vers 700-750°C alors que le ^{234}Pa migre jusque dans la région du tube dont la température est voisine de 100°C. Pour faciliter la récupération du protactinium et la répétition des séparations, cette portion du tube est chemisée d'une feuille de platine qu'il suffit de retirer en fin d'expérience. L'activité est dissoute dans le minimum d'acide chlorhydrique très pur, qu'on évapore finalement sur un support de platine de 15 × 1 mm. Le rendement de préparation d'une source de ^{234}Pa est voisin de 50 %.

Résultats expérimentaux :

TABLEAU I.

Ong Ping Hok (1).		P. W. De Lange et coll. (2).		S. Bjørnholm O. B. Nielsen (3).		Nos résultats.			
								Interprétation	
E_{e^-} (keV).	I_{e^-}.	E_{e^-} (keV).	I_{e^-}.	E_{e^-} (keV).	I_{e^-}.	E_{e^-} (keV).	I_{e^-}.		E_γ (keV).
22,1	4,9	20,7	6,4	23	34	22,38	F	L_{II}	43,32
25,9	4,5	24		27	27	26,15	F	L_{III}	43,31
37,8	3,8	35,5 à 39	4,0	39	23	38,16	m	M_{II}	43,34
						39,07	m	M_{III}	43,37
41,4	–	46	–	43	8	42,09	f	N	43,24
....	...	53	–	...	....	43,09	tf	O	43,41
....	...	.....	....	56	3	......	..	?	–
(70,7)	–	69,9	–	72	8	70,42	m	K	186,0
....	...	73 à 78	9,6	...	....	77,94	tf	L_I	99,70
78,1	4,4	.....	....	79	31	78,84	tF	L_{II}	99,78
....	...	.....	....	...	....	81,08	tf	K	196,7?
81,9	3,3	84,5	–	84	19	82,58	tF	L_{III}	99,74
....	...	.....	....	...	....	84,34	tf	?	–
....	...	88	–	...	....	87,50	tf	?	–
93,9	2,1	92	1,34	95	11	94,64	m	M_{II}	99,82
						95,61	m	M_{III}	99,91
98,3	–	100	4,0	99	4	98,63	f	N	99,78
105,3	–	105		104	1,4	104,5	f	L_I	126,3
.....	...	.....	....	108	4,0	108,3	tf	K	223,9
.....	...	.....	....	...	....	111,0	m	K	226,7?
110,2	3,3	114	0,05	112	15,0	111,7	F	K	227,3
(118,4)	–	.....	....	120	1,0	.....	..	–	–
131,1	1,1	123 à 126	2,7	132	6,5	132,0	m	L_{II}	153,0
135,5	0,5	138	0,05	137	3,0	135,8	f	L_{III}	153,0
146,5	0,4	142	0,50	148	3,1	147,6	tf	M	152,6
152	–	154	–	153	0,7	151,7	tf	N	152,8
.....	...	.....	....	157	~1,0	......	..	–	–
(165,0)	–	.....	....	165	1,4	164,5	tf	L_I	186,3
.....	...	170 ± 15	0,96	171	~0,5	......	..	–	–
178,5	–	.....	....	177	2,6	178,7	tf	K	294,3?
								L	196,7?
.....	...	.....	....	192	0,7	......	..	–	–
202,9	0,55	199	2,0	206	4,3	205,3	tf large raie	L_I	226,8?
									227,1
218,8	0,15	212	0,12	222	1,4	222,2	tf	M	227,2
253,3	0,45	245	1,0	254	2,4	254,5	tf	K	370,1?
269,8	–	266	–	272	0,5	272,5	tf	L_I	294,3?

Le tableau I montre les résultats obtenus par les auteurs cités et les raies d'électrons que nous avons pu mesurer, avec leurs interprétations. Celles-ci sont en accord avec les résultats de Ong Ping Hok et de S. Bjørnholm et O. B. Nielsen, mais diffèrent notablement de ceux de P. W. De Lange et coll.

Nous avons pu observer d'autres raies que nous n'avons pas reportées dans ce tableau : ce sont celles dont l'intensité est plus faible que celles notées tf, et dont l'interprétation n'est pas possible pour le moment (ces raies se situent dans un domaine d'énergie allant de 50 à 70 keV).

La bonne résolution des spectrographes utilisés nous a permis de mesurer les énergies d'électrons avec une plus grande précision et de déterminer des rapports de conversion L_{II}/L_{III} et M_{II}/M_{III}, les raies L_{II}, L_{III} et M_{II}, M_{III} étant parfaitement séparées. Le tableau II donne ces rapports de conversion pour les transitions de 43,32, 99,76 et 153,0 keV.

TABLEAU II.

E_{γ} (keV).	L_{II}/L_{III} exp.	L_{II}/L_{III} th. E_2. Rose.	Sliv.	$M_{II}/_{III}$ exp.	M_{II}/M_{III} th. E_2 (Rose).
43,32	1,06	1,04	1,00	1,09	1,04
99,76	1,39	1,43	1,49	1,10	1,36
153,0	1,86	1,75	1,71	–	–

Les rapports L_{II}/L_{III} sont en bon accord, à la précision de nos mesures, avec les rapports théoriques pour des transitions quadrupolaires électriques.

Le rapport M_{II}/M_{III} de la transition de 43,32 keV correspond au rapport théorique donné par Rose. Pour la transition de 99,76 keV l'accord est un peu moins bon. Si l'on effectue sur les rapports M_{II}/M_{III} donnés par Rose, la correction d'écran proposée par M. Perlman (5) on trouve 0,94 pour la transition de 43,32 keV et 1,18 pour la transition de 99,76 keV. L'accord pour cette dernière transition est meilleur.

Ces trois transitions quadrupolaires électriques constituent les trois premières transitions de la bande de rotation 0^+, 2^+, 4^+, 6^+ fondamentale, dont les niveaux se situent à 43,32, 143,1 et 296,1 keV.

Ces niveaux ont aussi été trouvés dans l'étude de la désintégration α de ^{238}Pu par différentes équipes : F. Asaro et I. Perlman (6), J. M. Hollander (7), S. Bjørnholm et coll. (8), E. Tret'iakov et coll. (9).

D'autre part, la raie qui était considérée (3) comme constituée de deux raies de conversion K de rayonnements de 224 et 228 keV, s'est révélée être composée de trois raies parfaitement séparées par notre spectrographe. Deux de ces raies sont les raies K des transitions de 223,9 et 227,3 keV. La troisième, d'énergie intermédiaire, pourrait être interprétée comme la raie de conversion K d'un rayonnement de 226,7 keV.

Avec les sources que nous avons pu préparer, nous n'avons étudié le spectre d'électrons de conversion que dans le domaine d'énergie de 20 à 280 keV. Nous reprendrons très prochainement cette étude en l'étendant aux domaines des très basses et hautes énergies.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) Ong Ping Hok, *Thèse*, Amsterdam, 1955.
(2) P. W. de Lange, M. Schneider et J. W. L. Villiers, *Il Nuovo Cimento*, 14, n° 4.
(3) S. Bjørnholm et O. B. Nielsen, *Nucl. Phys.*, 30, 1962, p. 488.
(4) J. Merinis et G. Bouissières, *Ann. Chim. Acta*, 25, 1961, p. 498.
(5) M. Perlman, à paraître dans *Phys. Rev.*, 1964.
(6) F. Asaro et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 381.
(7) J. M. Hollander, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1590.
(8) S. Bjørnholm, M. Lederer, F. Asaro et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 130, p. 2000.
(9) E. Tret'iakov, L. Kondrat'ev, L. Hliebinkov et L. Gol'din, *J. Eks. Teor. Fiz.*, 36, 1959, p. 362.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Faculté des Sciences* et *Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de Masse du C. N. R. S., Orsay, Seine-et-Oise.*)

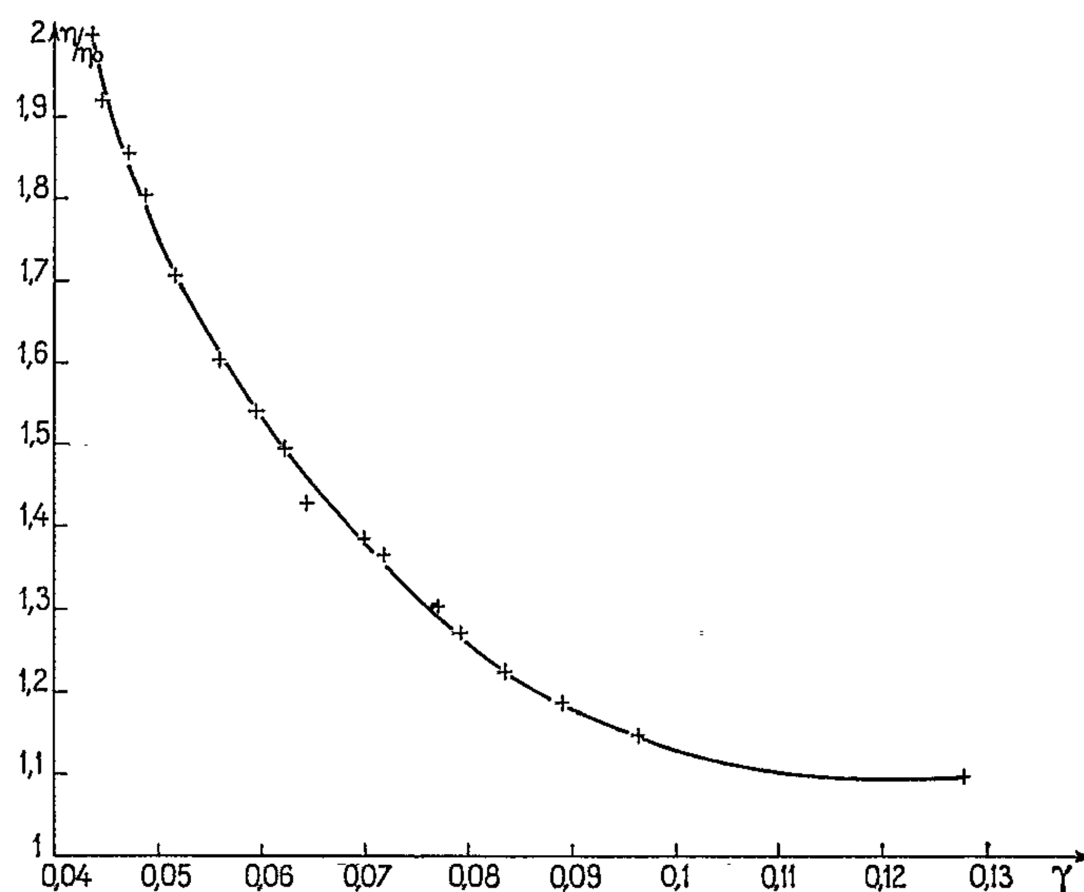
CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité des solutions aqueuses de sulfate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Monique Dupin** et M. **Clément Courty**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour les fortes et moyennes concentrations, la courbe donnant la viscosité par rapport à l'eau en fonction des coefficients d'activité du sel est une hyperbole équilatère.

Le nombre de travaux publiés sur la viscosité des solutions électrolytiques est considérable. Aucun, à notre connaissance, ne s'est préoccupé des relations avec ces activités.

Nous avons mesuré les viscosités à la température de + 20°C des solutions aqueuses de sulfate de cuivre de la molalité 1,02 à 0,15 avec un viscosimètre d'Ostwald bien vertical dans un thermostat à température bien réglée à ± 0°1 C en tenant compte, bien entendu, des densités.

La courbe donnant η/η_0 en fonction de la molalité des solutions est régulière mais ne correspond à aucune fonction algébrique simple (η est la viscosité absolue, η_0 celle de l'eau pure). C'est pourquoi, nous avons mesuré les coefficients d'activité du sulfate dissous, toujours à la même température. Le travail très soigné de Wetmore et Gordon (¹) nous a été



d'un grand secours. L'amalgame de cuivre nécessaire à la détermination des potentiels d'électrodes successifs, a été préparé par électrolyse, avec une anode de platine et agitation continuelle d'une solution molaire de sulfate de cuivre, très pur, légèrement acidifiée par l'acide sulfurique, sous un courant de 3 à 4,5 A (à la fin). Densité de l'ordre de 1 A/dm².

L'électrode de référence à mercure, sulfate mercureux, dont la solubilité n'est pas négligeable a limité nos mesures aux concentrations supérieures à 0,05 M, ce qui nous a empêchés de connaître les activités pour nos solutions les plus diluées.

On sait que l'équilibre entre l'amalgame et la solution cuivrique pour les mesures électriques est très long à s'établir. Nous avons attendu 12 h avant chacune des mesures. Le barbotage d'azote, empêchant toute oxydation, les mesures, faites au microvolt près, avec un galvanomètre sensible à $2,8.10^{-9}$ A par millimètre de déviation sur une règle placée à 1 m du miroir, nous ont permis de calculer les coefficients d'activité avec une précision acceptable.

Les résultats obtenus ont été les suivants; γ représente le coefficient d'activité.

La courbe est une hyperbole équilatère parfaite de la molalité 1 à 0,16 mais le produit, $(\eta/\eta_0)\ \gamma$ n'est vraiment constant que de la concentration la plus forte jusqu'à 0,53.

Molalités.	Masses spécifiques.	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	γ.	$\gamma \times \frac{\eta}{\eta_0}$.
1,021 7	1,170 9	2,045 0	0,042 6	0,087
0,986 8	1,164 6	2,005 0	0,043 8	0,087 8
0,949 5	1,155 4	1,921 9	0,044 7	0,086
0,897 3	1,145 8	1,855 6	0,047 8	0,088
0,853 2	1,141 7	1,807 9	0,049	0,088
0,816 3	1,129 6	1,703 0	0,051	0,088
0,718 8	1,116 6	1,604 6	0,056	0,089
0,651 7	1,106 5	1,537 9	0,059 7	0,092
0,616 0	1,099 9	1,495 6	0,062	0,092
0,551 0	1,087 4	1,423 5	0,064	0,091
0,503 8	1,081 0	1,384 4	0,070	0,096
0,480 7	1,076 5	1,375 3	0,072	0,099
0,411 4	1,065 9	1,302 6	0,077	0,100
0,385 6	1,059 9	1,271 2	0,079	0,100
0,340 2	1,054 3	1,244 4	0,083 6	0,104
0,284 0	1,041 4	1,199 1	0,088 8	0,106
0,207 9	1,032 4	1,144 4	0,096	0,110
0,153 4	1,022 0	1,096	0,128	0,140

Cette relation peut s'expliquer ainsi : soit $\eta/\eta_0 = f(m)$, et $\gamma = \varphi(m)$ les fonctions reliant la viscosité relative et le coefficient d'activité aux molalités. Cela impliquerait

$$f(m)\,\varphi(m) = \text{Cte},$$

c'est-à-dire

$$f'(m)\,\varphi(m) + f(m)\,\varphi'(m) = 0, \tag{1}$$

or, manifestement, la viscosité varie comme la molalité donc $f'(m) > 0$ et γ varie en sens inverse de m (*voir* tableau) donc $\varphi'(m) < 0$. Comme $f(m)$ et $\varphi(m)$ sont positives la relation (1) se justifie facilement.

Nous poursuivons cette étude car aucune relation simple ne s'est révélée entre les viscosités et les activités elles-mêmes bien que les courbes soient parfaitement régulières.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) WETMORE et GORDON, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 60-63.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Lyon, 93, rue Pasteur, Lyon.*)

STRUCTURE DE LA MATIÈRE. — *Essai de vérification d'une théorie sur le pouvoir rotatoire des corps cholestériques.* Note (*) de MM. **René Cano** et **Pierre Chatelain**, présentée par M. Jean Wyart.

Les mélanges de *p*-azoxyphénétole et de benzoate de cholestérol à faible teneur en benzoate de cholestérol donnent des cristaux-liquides à structure cholestérique. L'hypothèse que pour de tels mélanges les propriétés optiques des lamelles élémentaires peuvent, en première approximation, se déduire de celles du *p*-azoxyphénétole pur, permet une vérification quantitative de la théorie de Mauguin-de Vries.

La théorie de Mauguin (¹) développée par de Vries (²) conduit pour le pouvoir rotatoire spécifique d'une préparation homogène d'un liquide à structure cholestérique à la formule

$$(a) \qquad \rho = -2\pi p \frac{\alpha^2 \varepsilon}{8\lambda^2\left(1 - \dfrac{\lambda^2}{p^2 \varepsilon}\right)}$$

dans laquelle $\alpha = (n_2^2 - n_1^2)/(n_2^2 + n_1^2)$ et $\varepsilon = (1/2)(n_1^2 + n_2^2)$ si l'on désigne par n_1 et n_2 les indices, pour la longueur d'onde λ, des lamelles biréfringentes élémentaires empilées hélicoïdalement avec le pas p. Si n_1 et n_2 ne sont pas trop différents et si p est assez grand par rapport à λ, cette relation prend la forme simplifiée

$$(b) \qquad \rho = -2\pi p \frac{(n_2 - n_1)^2}{8\lambda^2}.$$

Cette théorie rend bien compte qualitativement de l'optique des lames cholestériques, mais elle n'a jamais été vérifiée quantitativement faute de connaître n_1 et n_2. Nous avons pensé que les mélanges de *p*-azoxyphénétole et de benzoate de cholestérol (³) à forte teneur en *p*-azoxyphénétole donnant par fusion des liquides à structure cholestérique, on pourrait, en première approximation, prendre pour la lamelle élémentaire des valeurs n_1 et n_2 déduites de celles déjà connues des indices du *p*-azoxyphénétole à l'état nématique (⁴).

Mesures. — 1° *Pouvoir rotatoire.* — On a utilisé la méthode « spectropolarimétrique » de Stumpf (⁵). Les divers mélanges titrant 5, 10, 15 et 20/100 en benzoate de cholestérol étaient lévogyres (tableau I).

2° *Pas.* — On les a obtenus à partir des cloisons de Grandjean (⁶). Les mélanges étudiés ne donnant entre verres frottés que des cloisons médiocrement développées, on a dû en revenir à une observation entre mica (⁷). Les mesures de pas sont entachées d'erreurs importantes (de l'ordre de 10 %) tant de ce fait que parce qu'il est difficile d'obtenir une préparation homogène.

TABLEAU I.

Pouvoir rotatoire en degré par millimètre (erreur 5 %).

λ (Å)	6 438.	5 791.	5 461.	5 086.	4 916.	4 678.
			Mélange 20/100.			
155°	3 000°	3 800°	4 500°	5 950°	7 000°	9 250°
150	4 400	5 550	6 500	8 650	10 100	13 300
145	5 150	6 650	7 900	10 500	12 000	15 600
140	5 750	7 400	8 800	11 800	13 700	18 000
135	6 500	8 300	9 900	13 300	15 400	20 300
130	6 950	9 000	11 000	14 500	16 700	22 200
125	7 450	9 800	11 900	15 800	18 200	24 000
			Mélange 15/100.			
155°	4 500°	5 950°	7 350°	9 800°	11 500°	14 700°
150	5 900	7 900	9 800	13 200	15 000	19 100
145	7 250	9 500	11 800	15 600	17 800	22 900
140	7 900	10 600	13 100	17 300	20 200	26 000
135	8 800	11 800	14 400	19 300	22 400	28 800
130	9 600	12 900	15 800	20 900	24 400	31 000
125	10 100	13 900	16 800	22 200	25 800	32 800
			Mélange 10/100.			
155°	8 000°	10 700°	13 300°	17 900°	21 100°	27 700°
150	10 700	14 300	17 300	23 400	26 700	34 200
145	12 200	16 400	20 200	27 100	31 000	39 700
140	13 400	18 000	22 000	29 800	34 700	44 800
135	14 400	19 600	24 300	32 800	38 000	49 000
130	15 400	21 100	25 800	35 000	40 400	52 000
125	16 400	22 300	27 800	36 900	43 500	55 500
			Mélange 5/100.			
155°	18 000°	24 100°	29 200°	38 700°	45 500°	59 000°
150	22 000	28 500	34 700	45 200	53 100	68 600
145	24 600	32 200	38 100	50 000	59 000	76 200
140	26 300	35 000	42 500	56 000	65 600	84 000
135	28 300	37 600	45 500	60 400	70 800	90 000
130	29 900	40 400	48 900	65 200	76 800	95 200
125	31 900	42 600	52 500	69 300	81 000	102 000

Les valeurs des pas sont sensiblement indépendantes de la température dans le domaine 125-145° environ; elles diminuent lorsqu'on approche du point de fusion isotrope (tableau II).

TABLEAU II.

Pas en fonction du titre et de la température.

Titre	5/100.	10/100.	15/100.	20/100.
125-145°	3,20 μ	1,70 μ	1,15 μ	0,85 μ
155°	3,00	1,55	1,05	0,75

On trouve comme pour les mélanges de *p*-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif (7) que le pas varie linéairement avec l'inverse du titre en corps cholestérique.

Vérifications. — 1° Soient, pour un même mélange, $\rho_{\lambda t}$ et $\rho_{\lambda' t}$ les rotations relatives aux longueurs d'onde λ et λ' à la température t; d'après la formule (b),

$$R = \frac{\rho_{\lambda t}}{\rho_{\lambda' t}} = \left[\frac{(n_2 - n_1)^2}{(n'_2 - n'_1)^2}\right]_t \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}.$$

Comme Chatelain (1) a montré pour le p-azoxyphénétole qu'une fois choisies deux longueurs d'onde, le rapport des biréfringences correspondantes est indépendant de la température de comparaison, il en résulte que le rapport R ci-dessus est théoriquement indépendant de la température.

Ce résultat est bien vérifié pour toutes les longueurs d'onde et pour tous les titres; par exemple, pour le mélange 5/100, λ et λ' valant respectivement 6 438 et 5 461 Å,

t (°)	125	130	135	140	145	150	155
R	0,61	0,61	0,62	0,62	0,65	0,63	0,62

2° On a essayé de vérifier la formule de de Vries par le calcul du pouvoir rotatoire. En remplaçant n_1 et n_2 par des valeurs tirées du tableau des indices du p-azoxyphénétole pur et p par les pas expérimentaux, le calcul donne un pouvoir rotatoire théorique toujours un peu plus grand que celui observé. Pour expliquer ceci on peut supposer que dans chaque lamelle élémentaire les longues molécules ne sont pas parallèles à la lamelle, mais sont inclinées sur son plan de telle sorte que, pour une onde se propageant suivant l'axe de l'empilement hélicoïdal, la biréfringence de la lamelle soit légèrement inférieure à la biréfringence maximale $n_e - n_0$. Pour chaque mélange on a déterminé dans tous les cas l'angle souhaitable et adopté comme angle d'inclinaison la valeur moyenne.

Les résultats sont analogues pour tous les mélanges; le tableau III concerne le mélange 5/100.

Tableau III.

Mélange 5/100. *Pouvoir rotatoire calculé* (*angle d'inclinaison :* 17°).

λ (Å)	6 438.	5 791.	5 461.	5 086.	4 916.	4 678.
155°	16 500°	23 600°	29 500°	39 700°	47 600°	63 200°
150	19 400	27 800	34 900	47 000	56 000	74 900
145	21 900	31 700	39 700	53 700	63 600	85 100
140	23 800	34 100	42 600	57 900	69 000	91 900
135	25 500	36 200	45 100	61 900	73 800	98 200
130	26 800	37 900	47 400	65 400	78 100	103 000
125	28 000	39 500	49 200	68 000	81 800	108 000

Les écarts entre le pouvoir rotatoire observé et le pouvoir rotatoire calculé avec pour les indices les valeurs entraînées par l'inclinaison de 17° des molécules, sont acceptables étant données les erreurs de mesures sur les divers paramètres. Ils varient cependant de façon systématique avec la longueur d'onde.

Les faibles différences entre les résultats expérimentaux et ceux calculés doivent provenir d'une dispersion de biréfringence différente pour les mélanges et pour le *p*-azoxyphénétole pur.

En conclusion, compte tenu de l'approximation des hypothèses et des erreurs de mesures, ce travail nous paraît apporter une bonne vérification quantitative de la théorie de Mauguin-de Vries.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) C. MAUGUIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 34, 1911, p. 71.
(2) H. DE VRIES, *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 219.
(3) Produit des laboratoires Bruneau et Cie.
(4) P. CHATELAIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 50, 1937, p. 280.
(5) F. STUMPF, *Inaug. Diss.*, Göttingen, 1911.
(6) R. CANO et P. CHATELAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2081.
(7) R. CANO et P. CHATELAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1815.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Faculté des Sciences de Montpellier.)

COUCHES MINCES. — *Étude par microscopie électronique des macles de l'indium déposé sur support amorphe.* Note (*) de MM. **Paul Croce**, **Joseph Ehrhart**, **Alain Marraud** et Mlle **Monique Sauvin**, présentée par M. Jean Wyart.

On peut considérer que le réseau de l'indium est quadratique à faces centrées avec un rapport c/a très voisin de l'unité (1,0755) ce qui le rapproche de métaux cubiques à faces centrées. Mais sa macle connue est très différente de celle des cristaux cubiques faces centrées; c'est une macle par pseudo-symétrie d'ordre 2 soit par rapport à un plan (101) soit par rapport à la rangée $[10\bar{1}]$ de ce plan, ce qui est équivalent puisqu'on passe de l'une à l'autre par la symétrie (010) du réseau (*fig.* 1).

Cette macle a surtout été décrite comme une macle mécanique [1]. Il n'est pas étonnant que de tels défauts apparaissent dans les couches d'indium que nous fabriquons par dépôt sous vide sur des surfaces amorphes [2] et qui sont probablement soumises à des tensions lors de leur fabrication. Ces couches sont orientées et, comme il est habituel, l'orientation principale correspond à un plan (111) presque parallèle au support. Les couches continues qui ont servi à cette étude de macle présentent une dispersion d'orientation de 2 à 3°, beaucoup plus grande que celle des couches à cristaux non jointifs, ce qui est probablement imposé par l'adaptation des joints de grains des cristaux qui sont juxtaposés sur le support.

La symétrie par rapport à (101) conserve la direction de deux des plans {111} et tourne de 6°45′ la direction des deux autres. Donc, suivant la position du plan de macle, on peut diviser ces macles en deux groupes : les unes que nous appellerons pour abréger X (qu'on détecte facilement par rayons X sur les couches à cristaux séparés) dont le plan de macle est presque normal à la lame et les autres (macles M) qu'on ne peut détecter que par la microscopie électronique, car les deux éléments maclés ont un plan (111) parallèle au support.

Les plans (111) des réseaux réciproques des deux éléments du type X, qui sont presque parallèles à la surface de la lame, sont confondus; ceci facilite l'étude en microdiffraction électronique; il suffit d'une faible courbure de la lame cristalline pour que les deux éléments aient des portions de surface en position de diffraction parfaite, de telle sorte qu'on voit à la fois des taches correspondant aux deux éléments. On peut vérifier que les positions relatives de ces taches sont conformes à la théorie. Les fonds noirs obtenus en ne laissant passer les électrons que par l'une des taches permettant de séparer les éléments. L'image au microscope électronique montre des limites nettes entre les deux individus, le plan d'accolement, probablement confondu avec le plan de macle, étant presque

normal à la surface. Les franges dues à la diffraction sont légèrement décalées le long de ces limites.

Il est plus rare que les deux éléments, dans le cas M, donnent en microdiffraction des taches intenses simultanément. Les limites des cristaux ne sont plus nettes, car le plan d'accolement coupe la lame en biseau. On a alors apparition des franges, beaucoup plus contrastées en fond noir, du

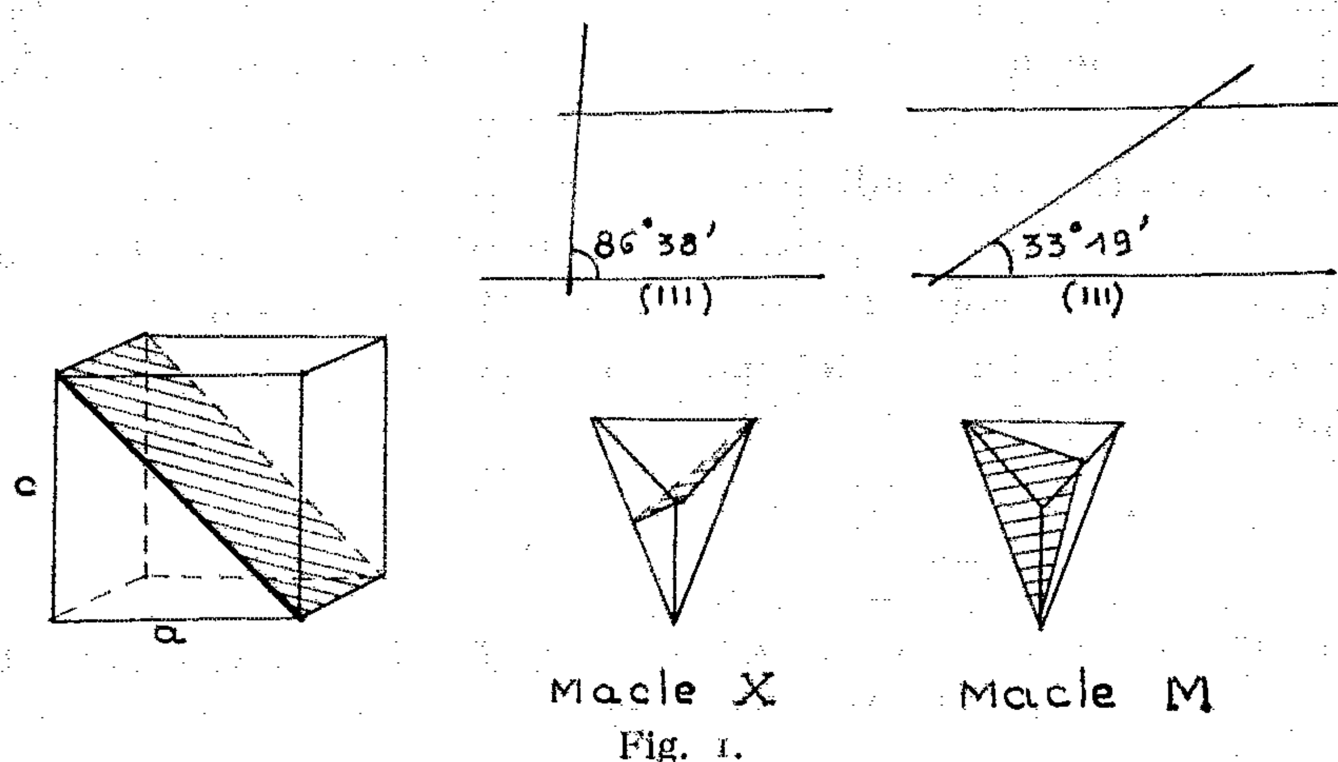


Fig. 1.

genre de celles étudiées par les groupes de Cambridge et de Mol. Ces limites ne sont pas des joints de grains ordinaires, car souvent elles se présentent sous forme de bandes bien parallèles; de part et d'autre de ces bandes on trouve le même cristal. Souvent aussi, les deux bandes se superposent sur l'image mais lorsqu'on en trouve une bien séparée, on peut comparer



Fig. 2.

l'épaisseur de la lame obtenue à partir de la largeur mesurée sur le cliché [en supposant le plan (111) bien parallèle à la lame] à l'épaisseur mesurée par rayons X. L'accord est convenable.

Dans un même cristal les traces des deux plans de macles X et celles des deux macles M forment des angles voisins de 60°; celle d'une macle X fait des angles voisins de 30° et de 90° avec celles des deux macles M.

Les deux photographies (*fig.* 2) présentées sont relatives à la même région (épaisseur moyenne de la lame : 670 Å). Celle qui est en fond noir montre un groupe de cristaux d'orientation très voisines traversé par deux macles; l'autre, en fond clair, montre que la macle du bas, qui est certainement une macle X, présente des bords bien nets. La macle du haut moins tranchée doit être une macle M. On mesure 87° entre les traces de ces macles. Or sur le plan (111) les traces des plans de macle se coupent à 87°32′.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) BECKER, *Acta Crystallographica*, 5, 1952, p. 853.

(2) CROCE, Mme GANDAIS et A. MARRAUD, *Revue d'Optique théor. et exp.*, 41, 1962, p. 136; A. MARRAUD et J. EHRHART, *Ibid.*, 43, 1964, p. 33.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur*, *Paris*, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réactivité des bromures aliphatiques normaux à longue chaîne.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

L'énergie d'activation $E^{\neq}$ de bromures primaires d'alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ dans deux réactions différentes du type « S_N2 » présente, lorsque n varie de 3 à 18, deux maximums pour $n = 6$ et $n = 10$, et une grande uniformité au-delà.

Nous présentons ici une extension de nos résultats antérieurs [(1), (2)] sur la réactivité des bromures de N-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ primaires lors des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire par un réactif Y dans le sens de l'allongement progressif de la chaîne, pour deux séries d'expériences décrites schématiquement ainsi :

Série I. — Solvant : Diméthylsulfoxyde + 10 % H_2O (1); $Y = OH^-$; T = 10, 15, 20 et 25°C; $3 \leq n \leq 16$ (limite de solubilité).

Série II. — Solvant : Diméthylsulfoxyde pur; $Y = N_3^-$; T = 25, 30, 35 et 40°C; $3 \leq n \leq 18$.

Les énergies d'activation d'Arrhénius $E^{\neq}$ et l'erreur probable sont calculées par la méthode des moindres carrés.

La seule comparaison des vitesses est, comme nous l'avions montré précédemment, décevante, car l'allure des variations n'est pas la même pour les deux séries. Par contre, le graphique de la figure 1, représentant $E^{\neq}$ en fonction de n (courbes I et II pour les séries I et II), est particulièrement suggestif, car l'*allure qualitative des phénomènes est la même.* Nous constatons ainsi :

1° L'absence de toute *périodicité* :

a. il n'y a alternance ni de $E^{\neq}$, ni de k (constante de vitesse), selon la parité de n;

b. les valeurs de n multiples de 6 ($n = 12$; $n = 18$) ne sont le siège d'aucun phénomène spécial.

2° Une uniformité de la réactivité pour les longues chaînes, sans ralentissement des vitesses.

3° L'existence, pour $E^{\neq}$, de deux maximums *reproductibles* : l'un accentué pour $n = 6$, déjà mentionné (1); l'autre, peu accentué, mais dépassant nettement l'amplitude des erreurs expérimentales, pour $n = 10$.

Nous pouvons proposer une explication de ces deux maximums à partir des hypothèses suivantes :

a. L'ensemble de la chaîne hydrocarbonée est animé de mouvements de rotation de faible amplitude, sauf le *méthyle terminal* (comme c'est le cas d'un attelage de plusieurs véhicules où le dernier subit les déplacements latéraux les plus importants). On ne considérera donc que la rotation du méthyle terminal-$C_{(n)}H_3$ autour de la liaison $C_{(n-1)}$-$C_{(n-2)}$.

b. Dans la cage de solvatation où est enfermé le complexe activé dans son état de transition, la conformation la plus probable est celle qui est la plus ramassée, autrement dit les conformations « cycliques » sont les plus probables, vraisemblablement en raison de l'élasticité de la paroi de cette cavité, mise en évidence par l'effet « cage ».

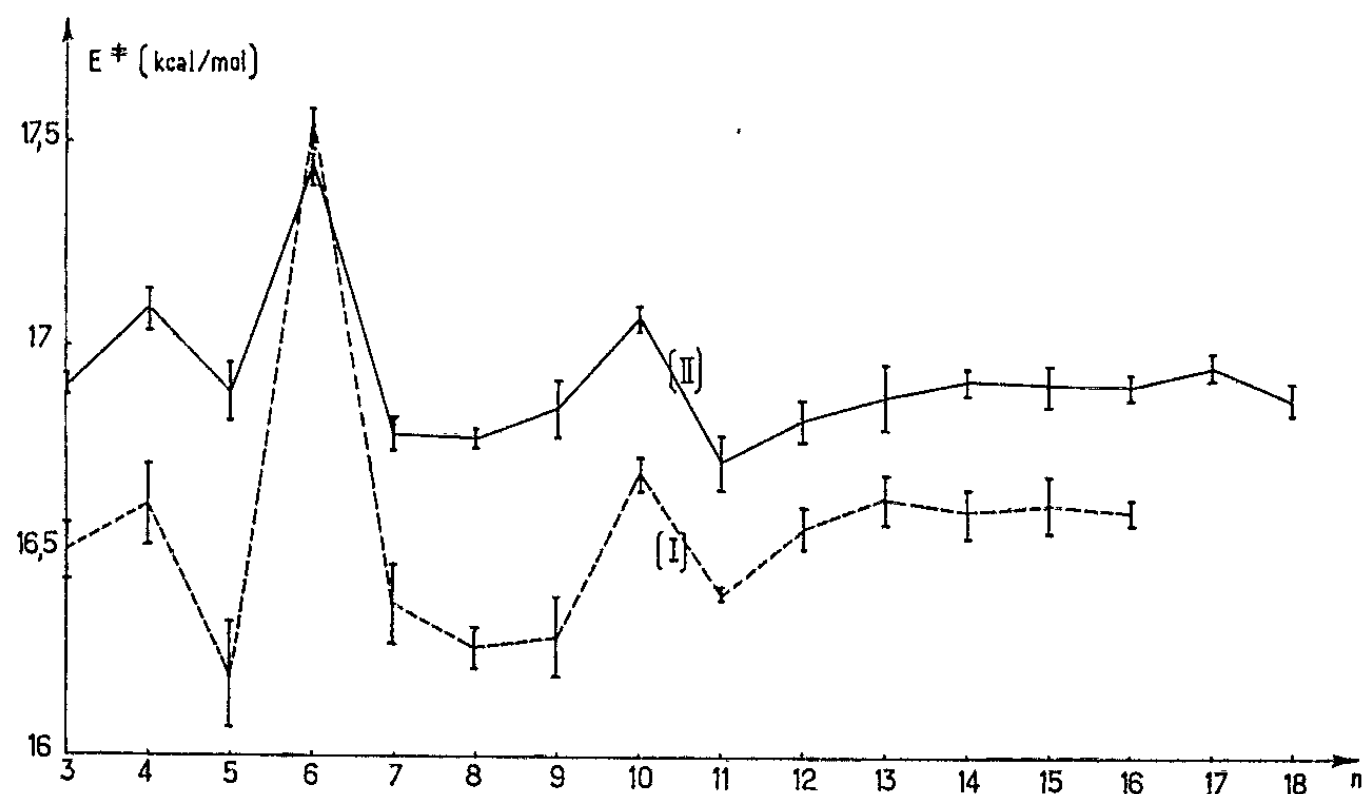


Fig. 1.

Pour les chaînes courtes, la succession des méthylènes à partir du carbone $C_{(1)}$, centre réactionnel, se déploie alors pratiquement dans le plan Π perpendiculaire en $C_{(1)}$ à l'ensemble des deux semi-liaisons $Br^{(\delta-)} \ldots C^{(\delta+)} \ldots Y^{(\delta-)}$ (modèle plan d'Ingold pour le complexe activé),

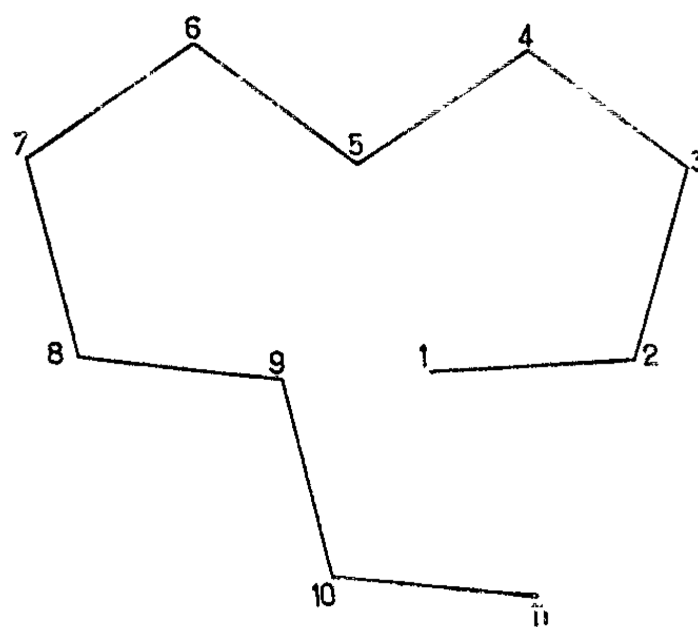


Fig. 2.

par suite des gros volumes de Br et de Y. Pour les chaînes très longues, la même hypothèse entraîne une conformation d'ensemble sphérique. Pour les chaînes intermédiaires, le problème se pose de savoir si elles se maintiennent dans le plan Π (approximativement plan de symétrie) où elles se trouvent situées en moyenne. La figure 2 représente un tel cas, où les chaînons $C_{(5)}$-$C_{(6)}$ et $C_{(9)}$-$C_{(10)}$ sont nécessairement rejetés vers l'extérieur.

Si l'on se limite à $n = 6$, l'hypothèse (a) entraîne que le méthyle en 6 pourra venir balayer l'espace autour du carbone 1, ce qui implique une formation moins facile du complexe activé et l'augmentation de $E^{\neq}$ par croissance de sa partie stérique. Cet effet est bien connu dans le cas où le groupement en position 6, au lieu d'être inerte et ralentisseur, est susceptible d'interaction électronique et par suite accélérateur (cyclisation ou assistance anchimérique souvent maximales pour six chaînons), et ce recoupement permet d'accorder une certaine confiance aux hypothèses précédentes. Inversement, l'existence d'un maximum moins accentué pour $n = 10$ montre, par le même raisonnement, qu'une proportion encore non négligeable de chaînes adopte de manière préférentielle un plan moyen de déploiement (*fig.* 2), car alors le méthyle-$C_{(10)}H_3$ peut lui aussi venir balayer l'espace avoisinant le centre réactionnel.

Nos expériences représentent donc une tentative d'étude, par des méthodes cinétiques, de la conformation des molécules au sein d'un solvant, domaine actuellement inaccessible aux procédés spectroscopiques habituels en phase solide ou gazeuse.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) A. Kirrmann et J. J. Delpuech, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 127.

(2) J. J. Delpuech, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3686.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique de la réaction d'électrode ion bismuth-amalgame de bismuth en milieu perchlorique et nitrique par la méthode coulostatique.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, transmise par M. Georges Champetier.

Utilisant le montage coulostatique déjà décrit dans une publication antérieure, on étudie la vitesse de décharge et de dissolution de l'ion bismuth en milieu d'acide nitrique 0,5 M et d'acide perchlorique 1 M sur une goutte pendante d'amalgame de bismuth 0,5 M; les coefficients de transfert et les constantes de vitesse sont déterminés.

La méthode et le montage utilisés pour cette Note ont déjà été décrits dans des publications antérieures traitant de la vitesse de réaction du zinc [(1), (2)].

La réaction d'électrode du bismuth est ici étudiée sur des électrodes constituées par des gouttes pendantes (3) d'amalgame de bismuth 0,5 M préparé par dissolution directe du bismuth dans le mercure à l'abri de l'air.

La contre-électrode est un cylindre de toile de platine, une nappe d'amalgame de bismuth sert d'électrode de référence. Les solutions ont été préparées à partir d'eau tridistillée (dont une fois sur $KMnO_4$) et de produits purs pour analyse. L'oxygène a été éliminé des solutions par un barbotage d'azote. La température est maintenue à 25°C.

En solution molaire d'acide perchlorique, nous avons choisi cinq concentrations en ions bismuth qui permettent sans trop de difficultés de calculer avec précision les pentes des droites représentant la variation du logarithme de la surtension en fonction du temps. Ces concentrations sont 1,5, 9, 30, 75 et 150 mM (*fig.* 1).

Le fait que nous obtenions des droites en portant le logarithme de la surtension en fonction du temps montre que nous avons affaire à un phénomène de transfert de charge seul (5).

Ces droites extrapolées au temps nul permettent de calculer la capacité de la double couche électrochimique de la goutte pendante d'amalgame :

$$C_d = \frac{CV}{|\eta|_{t=0}},$$

$C = 860$ pF;
$V = 5{,}780$ V;
$|\eta|_{t=0}$, surtension à temps nul;
C_d, la capacité de la double couche est dans ce cas : 31,5 μF/cm².

Des pentes de ces droites on déduit la résistance de transfert de charge puis le courant d'échange à l'équilibre pour chaque concentration; on calcule alors la constante de vitesse, $k_a^0 = 3.10^{-4}$ cm/s et le coefficient de

transfert $\alpha = 0{,}46$. Ceci est, aux erreurs d'expérience près, en accord avec la valeur de la constante de vitesse obtenue par la méthode de « l'impédance faradique » [6] et en désaccord avec celle obtenue par la méthode « radiochimique » [7].

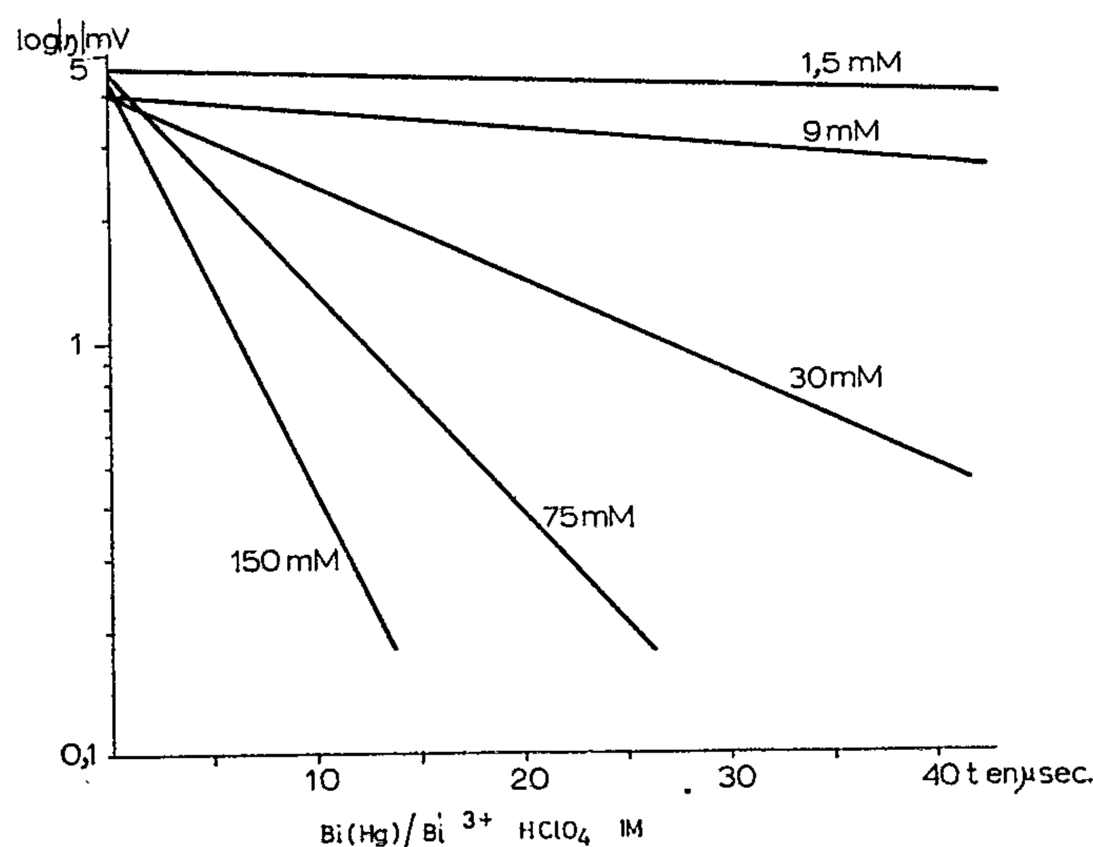


Fig. 1.

En solution demi-molaire d'acide nitrique les concentrations qui ont permis l'étude de la décharge et de la dissolution de l'ion bismuth sont 0,015, 0,3, 1 et 3 mM. Dans ce cas, également, les courbes anodiques

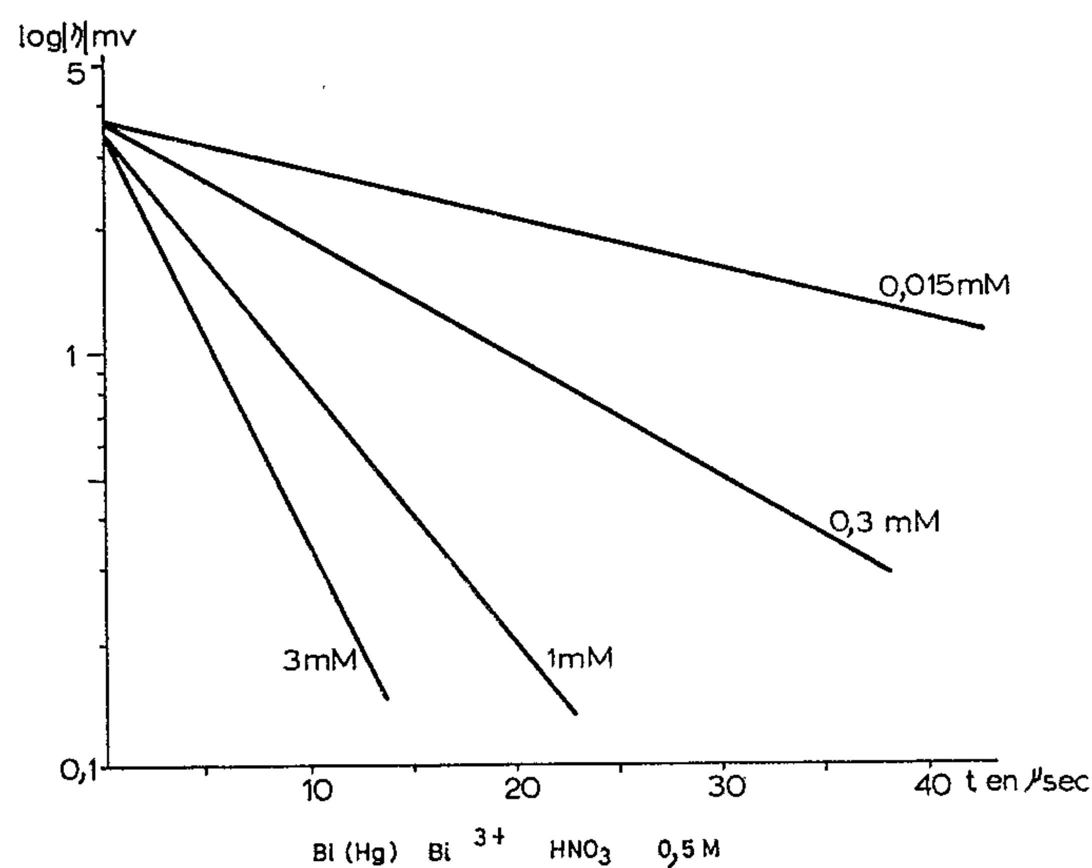


Fig. 2.

et cathodiques sont symétriques et la variation du logarithme de la surtension en fonction du temps est linéaire (*fig.* 2). Comme dans le cas précédent, ces droites ont permis de calculer : la capacité de la double

couche, le coefficient de transfert et la constante de vitesse. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant :

Bi(Hg)/Bi^{3+} dans	C_d ($\mu F/cm^2$).	$\alpha \pm 0,06$.	k_s^0 (cm/s).
1 M $HClO_4$	31,5	0,46	$3 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
0,5 M HNO_3	38,5	0,54	$5 \pm 1 \cdot 10^{-3}$

(*) Séance du 6 juillet 1964.

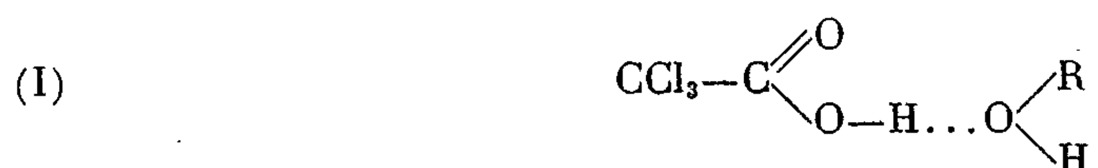
(1) A. HAMELIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1709.
(2) A. HAMELIN, *Electrochim. Acta*, 9, 1963, p. 289-295.
(3) J. W. ROSS, R. D. DEMARS et I. SHAIN, *Analyt. Chem.*, 28, 1952, p. 1768.
(4) G. C. BARKER, *Trans. Symp. on Electrodes Processes*, Philadelphia, John Wiley Inc., New York, 1961, p. 325-365.
(5) P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 66, n° 11, 1962, p. 2204.
(6) I. E. B. RANDLES et K. W. SOMERTON, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 937.
(7) V. V. LOSEV et V. V. GORODETSKI, *J. Chim. phys. U. R. S. S.*, 37, n° 4, 1963, p. 842.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrométrie infrarouge des groupements* OH *de l'eau et de quelques alcools en tant qu'accepteurs de proton.* Note (*) de Mlle **Jacqueline de Villepin**, M. **Pierre Saumagne** et Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait que les fréquences des vibrations de valence $\nu(NH_2)$ et $\nu(NH)$ des anilines sont nettement abaissées par la formation d'une liaison hydrogène sur l'atome d'azote [(1) à (6)]. En opposition, on n'a jamais pu, à notre connaissance, mettre en évidence un dédoublement des bandes $\nu(OH)$ des alcools [(7), (8)] ou de l'eau (9) lorsqu'on provoque la formation d'un complexe moléculaire par liaison hydrogène sur l'atome d'oxygène; mais les auteurs se sont bornés à l'emploi de donneurs de proton faibles tels que le chloroforme ou le bromoforme.

Nous avons repris cette étude en utilisant comme donneur de proton l'acide trichloroacétique CCl_3COOH (pK_a 0,7). Avec les molécules du type ROH (alcool ou eau) on attend des complexes de la forme

(I) 

Dans le cas des alcools, la formation de tels complexes a déjà fait l'objet de plusieurs travaux centrés sur l'examen de la bande de valence $\nu(C{=}O)$ [(4), (10), (11), (12)]. Avec l'eau, le comportement de la même vibration a également permis de prévoir leur existence (13).

1. *Étude des mélanges* CCl_3COOH-*alcool dans le tétrachlorure de carbone.* — En l'absence d'alcool (*fig.* 1, courbe *a*) on trouve à 3 509 cm^{-1} la bande $\nu(OH)$ des monomères libres de l'acide, à 1787 cm^{-1} celle qui correspond à la vibration $\nu(C{=}O)$ de ces monomères, enfin à 1751 cm^{-1} celle des dimères fermés. Parallèlement, en l'absence d'acide (*fig.* 1, courbe *b*) la bande $\nu(OH)$ libre de l'alcool est relevée à 3 646 cm^{-1}.

La figure 1 permet de suivre l'évolution du spectre d'une solution de méthanol dans le tétrachlorure de carbone quand on y introduit des quantités croissantes d'acide. On provoque (*fig.* 1 A, courbes *c* à *h*), en même temps que l'apparition de la bande $\nu(OH)$ libre de l'acide, le dédoublement attendu de la bande $\nu(OH)$ de l'alcool. Simultanément (*fig.* 1 B) on voit se former, à 1787 cm^{-1}, la bande $\nu(C{=}O)$ correspondant aux molécules monomères libres et à 1766 cm^{-1} celle du complexe prévu; on distingue ensuite, à 1751 cm^{-1} (courbes *d*, *e* et *f*), la bande due aux molécules dimères d'acide.

Dans la région de 3 600 cm^{-1}, le comportement du 3-éthyl 3-pentanol et du butanol (*fig.* 2 et 3) est semblable à celui du méthanol. Remarquons cependant que la présence d'isomères de rotation [(14), (15), (16)] rend

dissymétrique la bande ν(OH) libre de ces alcools (courbes *a*). Dans la région 1700-1800 cm^{-1}, les spectres correspondant à ces alcools sont analogues à ceux de la figure 1 B.

2. *Étude des mélanges* CCl_3COOH-*eau dans le tétrachlorure de carbone.* — Les spectres obtenus en ajoutant progressivement CCl_3COOH dans du tétrachlorure de carbone saturé en eau sont reproduits dans la figure 4.

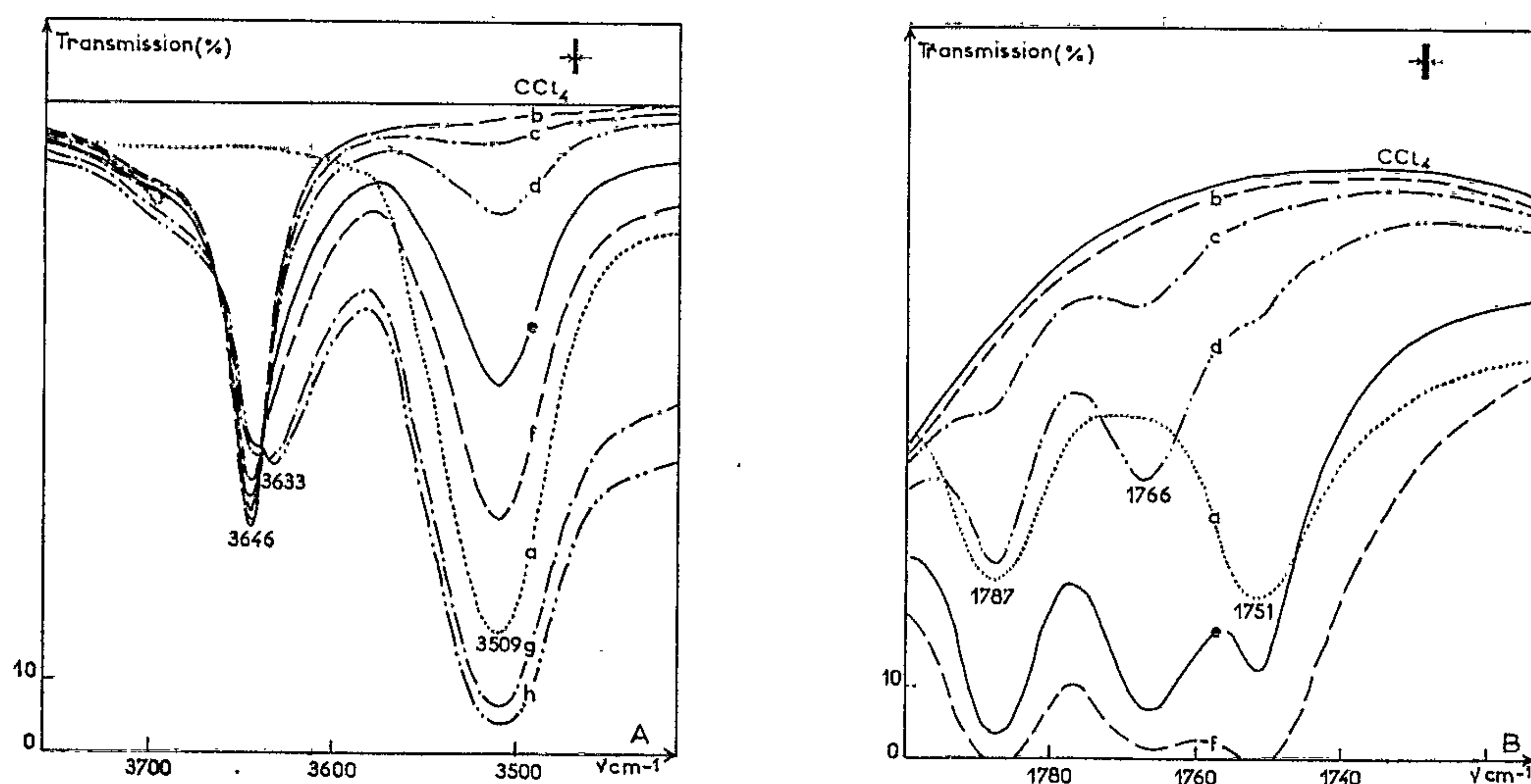


Fig. 1. — Spectres des mélanges CH_3OH + CCl_3COOH dans CCl_4. Concentration de CH_3OH en moles par litre : (*a*) 0; (*b*) à (*h*) 0,0025. Concentration de CCl_3COOH en moles par litre : (*a*) 0,0053; (*b*) 0; (*c*) 0,0002; (*d*) 0,0007; (*e*) 0,002; (*f*) 0,004; (*g*) 0,011; (*h*) 0,013. Spectromètre Beckman I. R. 7. Épaisseur de la cuve : 2 cm.

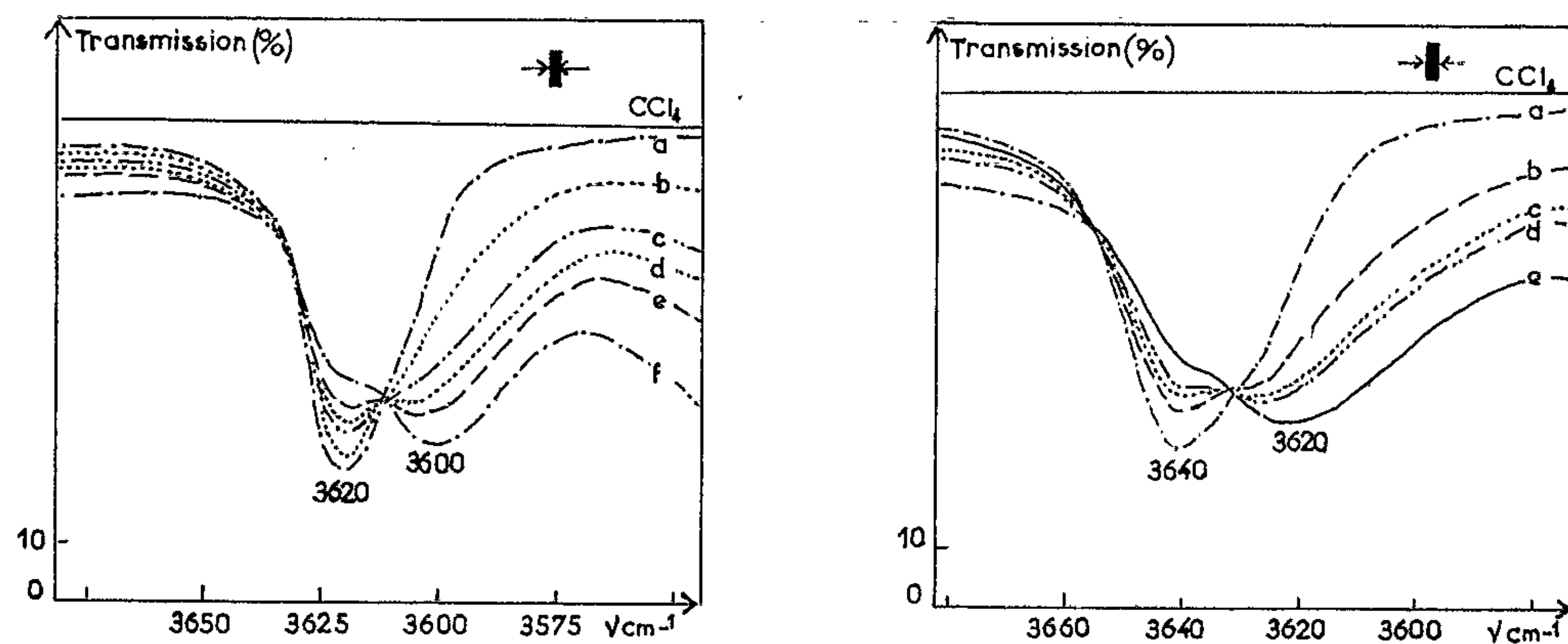


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Spectres des mélanges 3-éthyl 3-pentanol + CCl_3COOH dans CCl_4. Concentration du 3-éthyl 3-pentanol en moles par litre : (*a*) à (*f*) 0,006. Concentration de CCl_3COOH en moles par litre : (*a*) 0; (*b*) 0,001; (*c*) 0,002; (*d*) 0,003; (*e*) 0,004; (*f*) 0,006. Spectromètre Perkin-Elmer 221 G. Épaisseur de la cuve : 2 cm.

Fig. 3. — Spectres des mélanges butanol + CCl_3COOH dans CCl_4. Concentration du butanol en moles par litre : (*a*) à (*e*) 0,0043. Concentration de CCl_3COOH en moles par litre : (*a*) 0; (*b*) 0,0018; (*c*) 0,0033; (*d*) 0,0045; (*e*) 0,01. Spectromètre Beckman I. R. 7. Épaisseur de la cuve : 2 cm.

En l'absence d'acide les deux bandes représentant les vibrations antisymétriques ν_a et symétriques ν_s de la molécule d'eau dans CCl_4 ont pour fréquences 3 709 et 3 618 cm^{-1} [(9), (16), (17)]. En ajoutant peu à peu CCl_3COOH on fait apparaître, d'une part les bandes $\nu(OH)$ et $\nu(C{=}O)$ (3 509 et 1787 cm^{-1}) des monomères libres et l'absorption $\nu(C{=}O)$ des dimères de l'acide (1751 cm^{-1}); d'autre part on voit se former, sur la

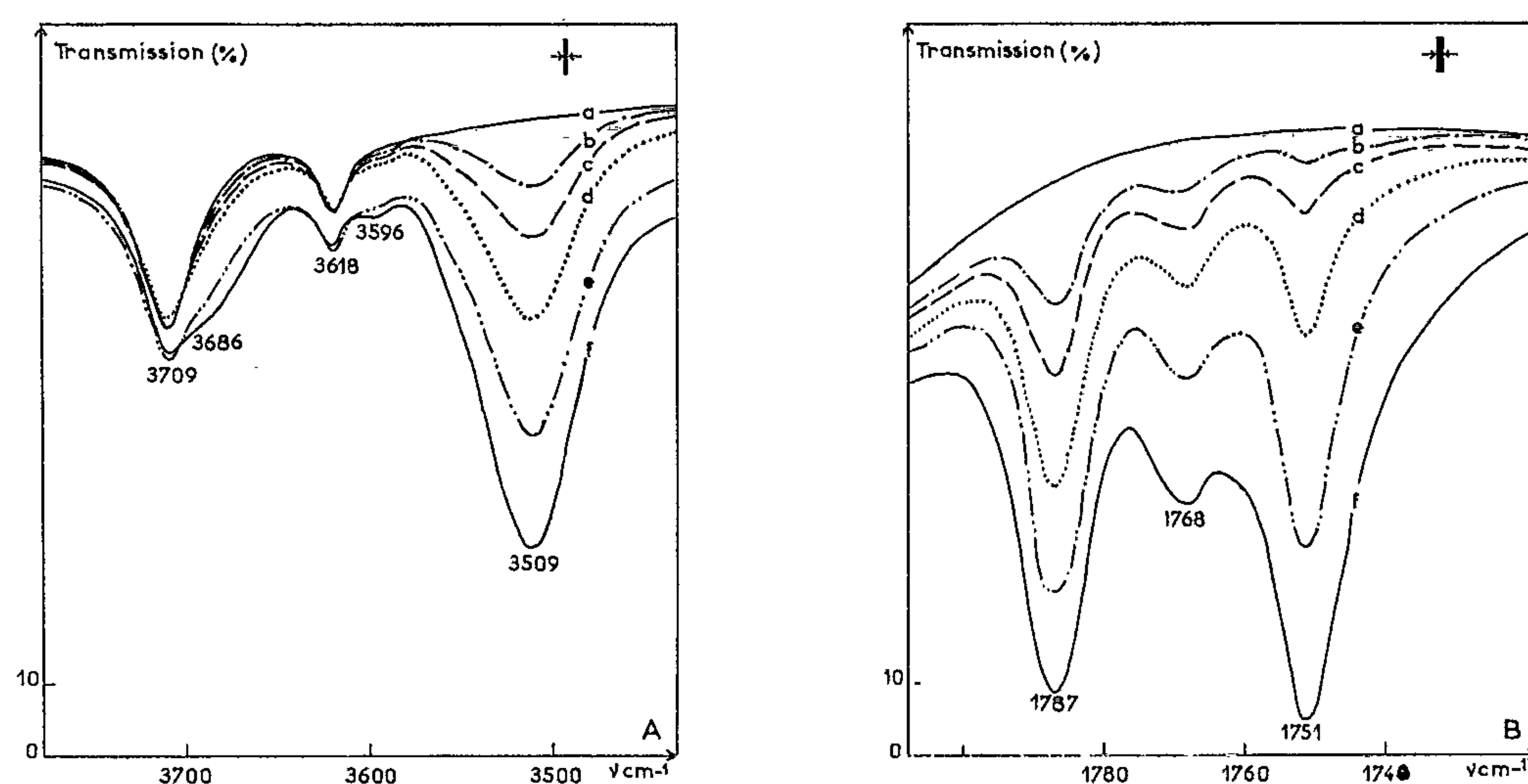


Fig. 4. — Spectres des mélanges eau + CCl_3COOH dans CCl_4. Concentration de l'eau en moles par litre : (*a*) à (*f*) 0,006. Concentration de CCl_3COOH en moles par litre : (*a*) 0; (*b*) 0,00025; (*c*) 0,0005; (*d*) 0,001; (*e*) 0,002; (*f*) 0,004. Spectromètre Beckman I. R. 7. Épaisseur de la cuve : (A) 1 cm; (B) 0,749 cm.

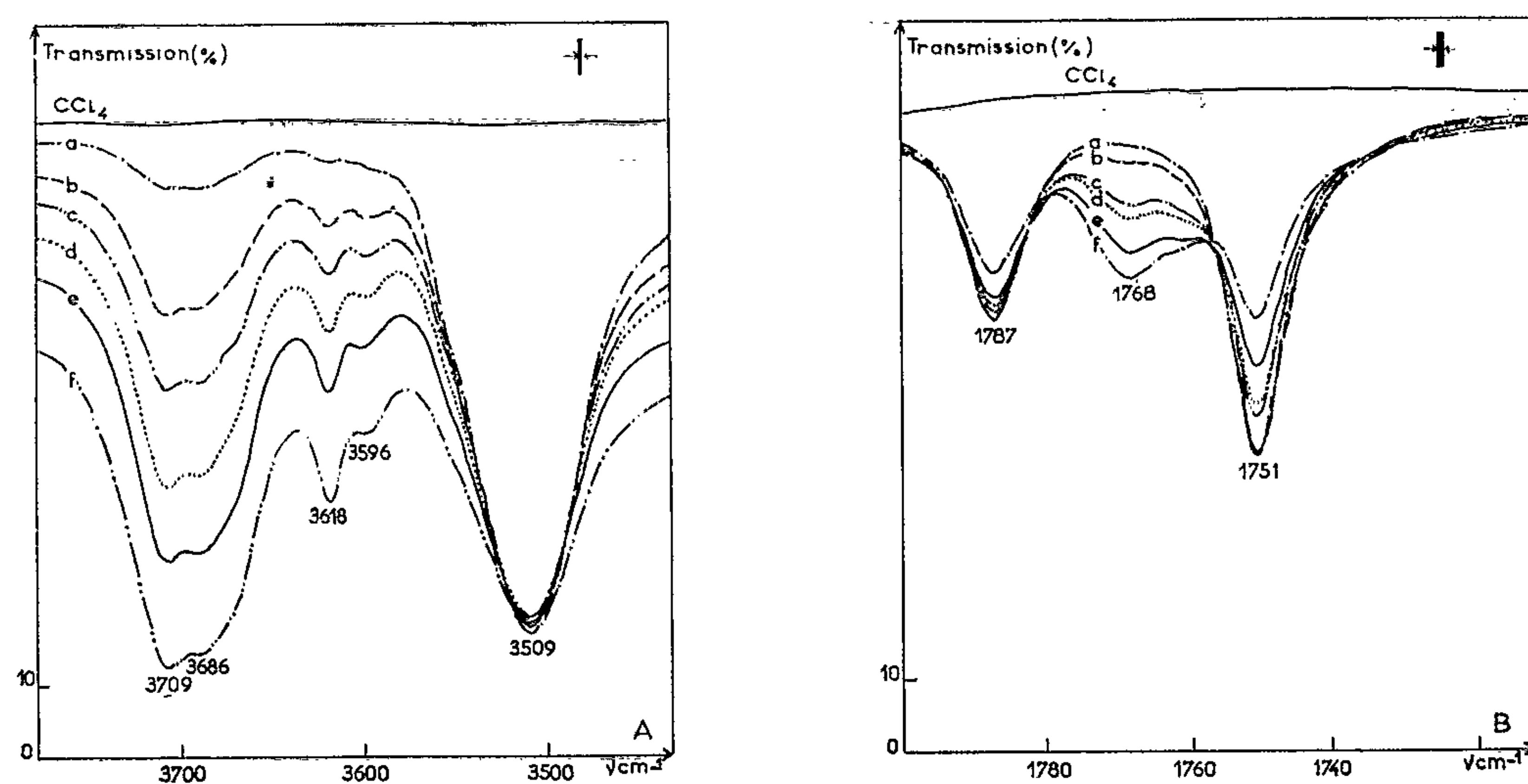


Fig. 5. — Spectres des mélanges CCl_3COOH + eau dans CCl_4. Concentration de CCl_3COOH en moles par litre : (*a*) à (*f*) 0,0053. Concentration de l'eau en moles par litre : (*a*) traces; (*b*) 0,003; (*c*) 0,007; (*d*) 0,01; (*e*) 0,015; (*f*) 0,035. Spectromètre Beckman I. R. 7. Épaisseur de la cuve : (A) 2 cm; (B) 0,1 cm. Etant donné l'existence d'une micro-démixtion les concentrations en eau n'ont qu'une valeur relative.

bande ν_a de l'eau, un épaulement vers les basses fréquences et, près de la bande ν_s, un second maximum (*fig.* 4 A); parallèlement se forme une nouvelle bande $\nu(C=O)$ à 1768 cm^{-1} (*fig.* 4 B). Les trois derniers maxima d'absorption (3 686, 3 596 et 1768 cm^{-1}) proviennent de la formation du complexe (I).

La figure 5 représente l'apparition des mêmes absorptions provoquées par l'addition de petites quantités d'eau à une solution de CCl_3COOH dans du tétrachlorure de carbone pratiquement sec.

Conclusion. — En utilisant un donneur de proton suffisamment fort, il est donc possible, dans le cas de l'eau et des alcools aliphatiques, de distinguer les bandes $\nu(OH)$ des molécules libres d'une part, de celles correspondant aux molécules complexées par liaison hydrogène sur leur atome d'oxygène d'autre part.

Les abaissements de fréquence, environ 20 cm^{-1} pour ν_a et ν_s de l'eau et 10 cm^{-1} pour les alcools, sont faibles. De plus, la figure 3 montre que dans le cas du butanol, la bande $\nu(OH)$ du complexe (I) glisse quand la concentration en acide croît. Ces remarques expliquent que l'on ait échoué auparavant dans l'observation du phénomène et que, dans l'autoassociation du méthanol et du 3-éthyl 3-pentanol, on ne puisse séparer la bande due aux vibrations des groupements OH situés en bout de chaîne de celle des groupements OH libres.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) A. G. Moritz, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 365.
(2) P. J. Krueger et H. W. Thomson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 243, 1957, p. 143.
(3) C. Garrigou-Lagrange, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
(4) M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 245.
(5) J. Lauransan, P. Pineau et M. L. Josien, *Ann. Chim.* (sous presse).
(6) J. Lauransan, *Thèse 3e cycle en Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1963.
(7) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(8) M. L. Josien, *Pure and Appl. Chem.*, 4, 1962, p. 33.
(9) P. Saumagne, *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(10) M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 962.
(11) H. Hosoya, J. Tanaka et S. Nagakura, *J. Mol. Spectr.*, 8, 1962, p. 257.
(12) J. Lascombe, M. Haurie et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1233.
(13) M. Haurie, Travaux non publiés.
(14) M. Oki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 950.
(15) J. Domingues dos Santos, *Thèse 3e cycle en Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1963.
(16) G. Bosschieter et J. Errera, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1719.
(17) G. Bosschieter et J. Errera, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 560.
(18) P. J. Krueger et H. D. Mettee, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 326.

PHOTOCHIMIE. — *Effet d'un champ électrique sur la photopolymérisation dans l'ultraviolet lointain de l'isobutène à* 118°K. Note (*) de Mme **Catherine Vermeil**, présentée par M. Georges Champetier.

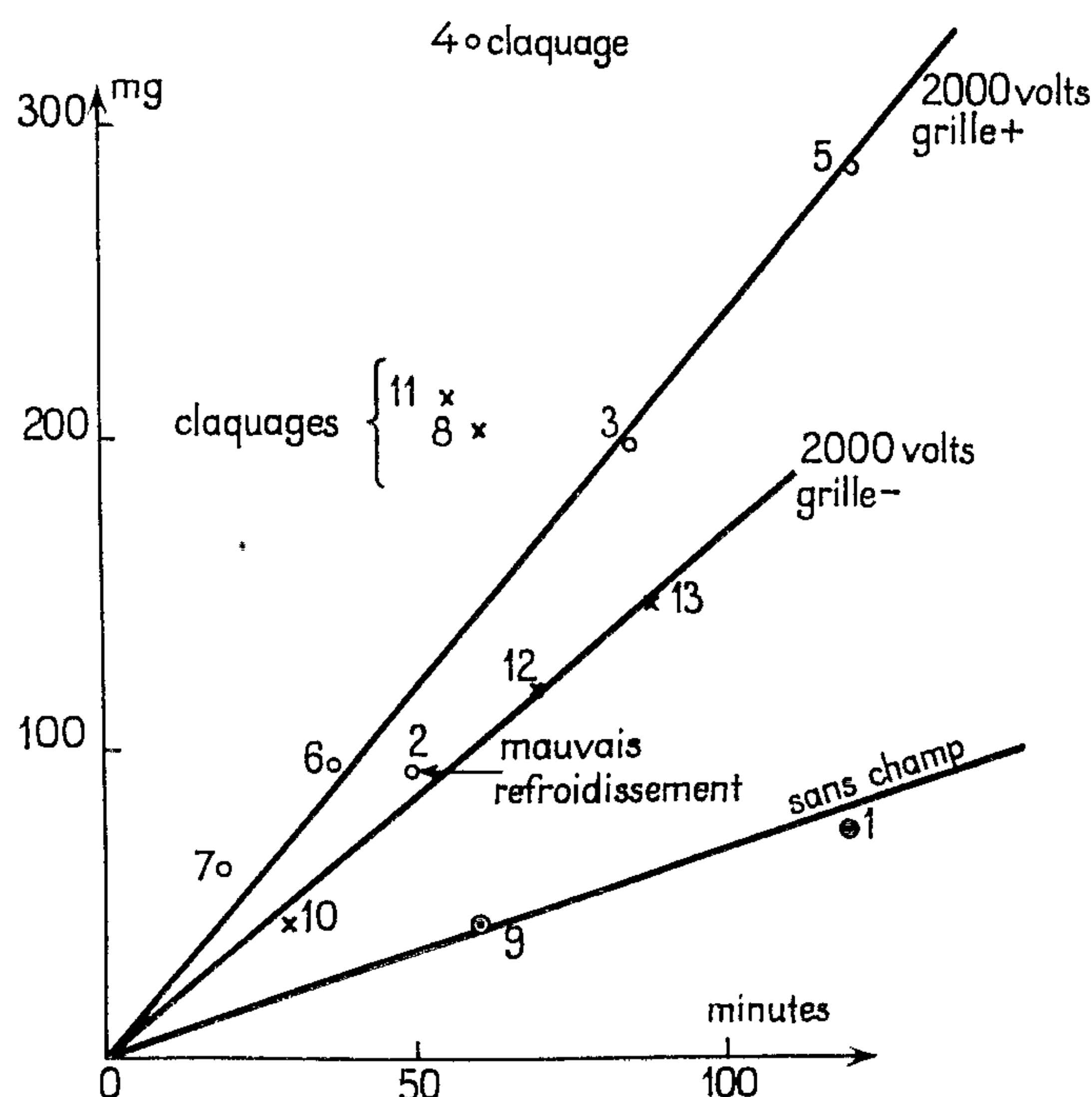
Le rendement brut de photopolymérisation de l'isobutène liquide est augmenté lorsqu'un champ électrique est appliqué dans le liquide pendant l'irradiation. Cet effet dépend de la polarité des électrodes; il est causé principalement par une augmentation du rendement en réactions d'initiation.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons décrit la polymérisation de l'isobutène en solution dans le chlorure d'éthyle ou l'isopentane, induite, à basse température, par des photons de 10 et de 8,43 eV. Nous avions signalé que le rendement en polymère était augmenté d'environ 2,5 fois lorsque le mélange isobutène-isopentane était soumis pendant l'irradiation à un champ électrique de l'ordre de 10^4 V/cm^{-1}. Parmi les causes responsables de cet accroissement, la destruction d'impuretés inhibitrices par électrolyse n'avait pu être totalement écartée. Nous voulons rapporter ici quelques expériences poursuivies, cette fois, dans un mélange isobutène-chlorure d'éthyle, qui établissent de façon assez probante le rôle réel du champ électrique dans la photopolymérisation.

Le dispositif d'irradiation est essentiellement le même que précédemment [([1]), *b*], mais, les électrodes sont présentement constituées d'une grille très lâche de fils fins d'acier inoxydable exactement recouverte par le liquide et distante de 1,3 mm d'une plaque parallèle de nickel qui s'appuie sur le fond du récipient. L'intensité de la lumière ultraviolette, essentiellement constituée par la longueur d'onde de 1236 Å, est de l'ordre de 5.10^{14} quanta s^{-1}.cm^{-2}. L'isobutène et le chlorure d'éthyle ont été purifiés par stockage pendant plusieurs jours sur un mélange de gel de silice et d'hydrure de calcium, puis distillés sous vide. Le même mélange (à 50 % environ) a servi à toute la série d'expériences décrites, mais les queues de distillation n'étaient pas recyclées, afin de ne pas polluer le monomère par des oligomères inhibiteurs éventuellement formés au cours de la précédente expérience; de petites quantités d'isobutène étaient périodiquement introduites afin d'éviter l'appauvrissement du mélange. Le champ électrique était établi 1 h avant l'irradiation, même dans le cas où celle-ci était faite sans application du champ : au cas où le champ électrique produirait une ultime purification du liquide, celle-ci était ainsi appliquée aussi aux témoins. Des gaz se formaient pendant ce conditionnement, de même que pendant l'irradiation; ils étaient soutirés en permanence.

On a porté sur la figure les quantités de polymère produit en fonction du temps d'irradiation, en l'absence de champ et avec application d'une tension de 2 000 V, la grille étant, soit positive, soit négative, par rapport

à la plaque. Des essais préliminaires ont montré en effet que 2 000 V est approximativement la tension pour laquelle le rendement est maximal, du moins avec la grille positive. Pour des tensions supérieures, l'effet diminue; l'allure exacte de la variation du poids de polymère en fonction du voltage et de la polarité est en cours de détermination. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ mesurée à 25° dans le cyclohexane est comprise entre 7 et 11 décilitres par gramme pour les échantillons formés sans champ ou avec un

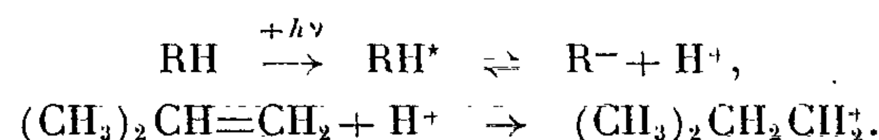


Polymérisation de l'isobutène en solution dans ClC_2H_5 à 118°K par des photons de 1236 Å.
L'ordre chronologique des expériences est indiqué par un nombre correspondant à chaque point.

champ de 15 000 V/cm^{-1}, grille positive. Pour le même champ et une polarité inversée, elle n'est plus que de $3{,}5 \pm 1$. Si des phénomènes de claquage viennent à se produire pendant l'irradiation — et ils sont surtout fréquents lorsque la grille est négative par suite de la formation de charges d'espace négatives à la surface du liquide — le rendement en polymère est encore plus élevé : il y a multiplication des charges par accélération des électrons dans le champ; $[\eta]$ ne dépasse pas alors 2,5. Si des claquages se produisent pendant le conditionnement électrique préalable à l'irradiation, on observe la formation de polyisobutène ($\simeq$15 mg) même sans irradiation ultraviolette. La relation entre $[\eta]$ et la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$ a été établie [2] pour des poly-isobutènes fractionnés de viscosités assez faibles; si cette relation reste valable, $\overline{Mn}$ serait supérieur à 2.10^6 ($7 < [\eta] < 11$) et de 5.10^5 au moins ($[\eta] \simeq 3{,}5$) pour les expériences où la grille est négative.

Des expériences de photopolymérisation de l'isobutène non dilué en présence d'un champ électrique ont été tout récemment décrites (3), mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres : c'est probablement le rendement de polymérisation en phase vapeur qui était augmenté par la présence du champ. Les auteurs n'ont pas trouvé de variation du rendement en fonction de la tension appliquée entre 90 et 900 V : il est en effet plus aisé d'obtenir un courant de saturation à faible voltage dans un gaz que dans un liquide.

Il ressort de nos expériences que l'application d'un champ électrique dans le liquide pendant la photopolymérisation a indubitablement pour effet une augmentation du nombre de centres initiateurs des chaînes. L'importance de cette multiplication dépend de la polarité des électrodes, ce qui suggère au moins deux mécanismes multiplicateurs différents. S'il est tentant de penser que le champ électrique modifie la séparation et l'interaction entre les porteurs de charges des deux signes à quelque stade que ce soit de la polymérisation, il est cependant peu probable que des champs relativement aussi faibles influent sur la recombinaison entre un électron et son ion parent. Parmi les autres explications qu'on peut proposer du phénomène, la création de charges d'espace dans le liquide donnant lieu à des phénomènes de rupture du diélectrique trop faibles et trop localisés pour être détectés, joue probablement un faible rôle. La dissociation de type électrolytique du monomère ou du solvant, déjà envisagée à propos de la photoconductivité [(1), *b*], peut constituer un autre mécanisme de multiplication des centres initiateurs. La polymérisation serait alors amorcée par le transfert d'un proton sur une molécule de monomère (et non plus seulement par le départ d'un électron), ce proton étant produit par la dissociation de molécules électroniquement excitées :



$$\mathrm{RH} \xrightarrow{+h\nu} \mathrm{RH}^* \rightleftharpoons \mathrm{R}^- + \mathrm{H}^+,$$
$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{CH{=}CH_2} + \mathrm{H}^+ \rightarrow (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{CH_2CH_2^+}.$$

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de M. H. Tran Dinh.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) *a*. C. Vermeil, F. Muller, M. Matheson et S. Leach, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71, 1962, p. 837; *b*. C. Vermeil, M. Matheson, S. Leach et F. Muller, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 596.

(2) W. R. Krigbaum et P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1775.

(3) E. W. Schlag et J. J. Sparany, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1875.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine et Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Apparition de fer γ à l'interface d'oxydation du fer α. Action de ce phénomène sur la structure de l'interface et sur celle de l'oxyde.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'oxydation du fer, une nouvelle phase peut se former à l'interface par suite de la ségrégation de certaines impuretés. Nous étudions ici plus spécialement l'apparition d'une mince couche de fer γ sous l'action d'une faible quantité de nickel au cours d'une oxydation dans un mélange H_2-H_2O. Nous montrons que ce phénomène qui peut se produire même dans le cas de fers contenant seulement quelques 10^{-6} d'impuretés, entraîne l'apparition d'irrégularités à l'interface et la formation d'une deuxième couche de protoxyde.

Dans le cas du fer de zone fondue oxydé entre 700 et 900°C, dans des mélanges H_2-H_2O, une couche de petits cristaux de fer apparaît à l'interface. Ce phénomène est lié à la présence dans le métal d'une faible quantité de nickel ([1]). Dans cette Note nous nous proposons de déterminer la nature et les conditions d'apparition de cette couche que nous appellerons désormais « couche intermédiaire ». Nous chercherons également à préciser l'action de ce phénomène sur la structure de l'interface et sur celle de l'oxyde.

Nous avons oxydé un fer de zone fondue non purifié en nickel et un fer électrolytique ayant subi une fusion sous hydrogène. Les teneurs en impuretés exprimées en 10^{-6}, sont respectivement les suivantes : Ni, 50 et 346; Mo, 9 et 49; Al, 2 et 7; Cu, 1 et 2. Dans les deux cas, la teneur globale des autres éléments est inférieure à 5 pour les impuretés métalliques et à 30 pour les métalloïdes. L'épaisseur de la couche intermédiaire est bien souvent inférieure à 1 voire même à 0,1 μ, cependant elle augmente lorsque le mélange gazeux utilisé devient moins oxydant. C'est ainsi qu'elle peut atteindre une dizaine de microns dans le cas du fer

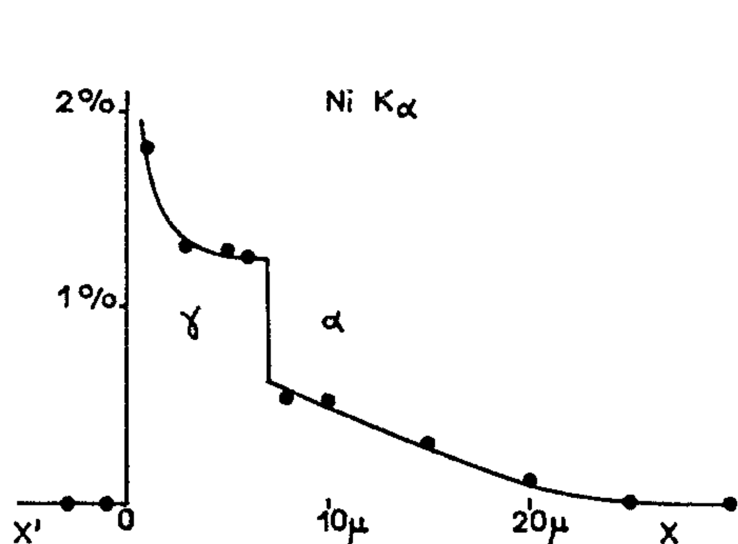


Fig. 1 *a*.

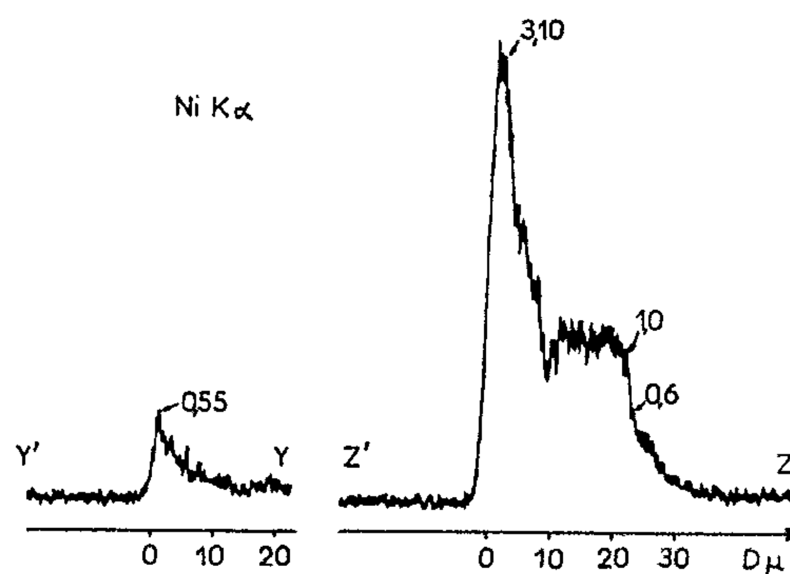


Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Analyse du nickel au voisinage de l'interface (compte tenu de la correction d'absorption).
La figure 3 présente les micrographies correspondantes.

électrolytique oxydé 5 jours à 850°C lorsque $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0{,}8$. L'utilisation de la microsonde électronique devient alors possible; nous constatons alors que la couche intermédiaire reflète la formation de petits cristaux de fer γ sous l'action d'un enrichissement en nickel (*fig.* 1 *a*).

Nous avons précédemment montré qu'une oxydation préférentielle se manifeste le long des joints de cette couche, ce qui entraîne le développement d'irrégularités et finalement la formation d'une deuxième couche de protoxyde [1]. Par conséquent, pour que l'interface reste parfaitement rectiligne quelle que soit la durée de l'oxydation il faut et il suffit que

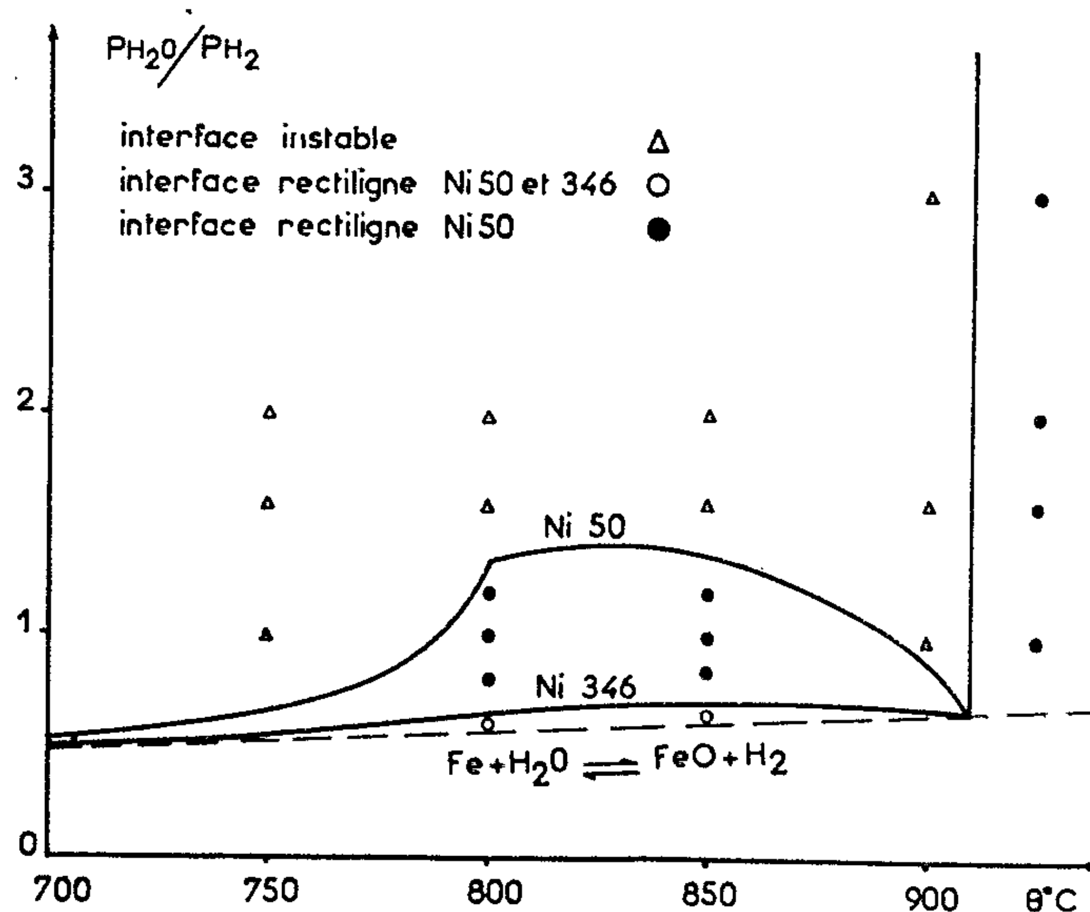


Fig. 2. — Pour un métal donné, nous constatons que la couche intermédiaire puis la deuxième couche d'oxyde n'apparaissent que lorsque la formation de fer γ devient possible à l'interface.

la couche intermédiaire ne puisse se créer. Cette condition est automatiquement satisfaite si l'oxydation est effectuée au-dessus de 910°C. Nous avons effectivement constaté que l'interface d'oxydation du fer de zone fondue reste alors rigoureusement linéaire. En dessous de 910°C, il en sera de même si la vitesse d'oxydation est telle que l'enrichissement superficiel en nickel reste insuffisant pour provoquer le changement de phase. C'est effectivement ce que nous observons (*fig.* 2 et 3). Dans nos conditions expérimentales, la concentration en nickel à la distance x de l'interface est donnée au cours de l'oxydation par l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V\frac{\partial c}{\partial x},$$

D est le coefficient de diffusion du nickel dans le fer [2] et V la vitesse de progression de l'interface. Pour des couches d'oxyde suffisamment épaisses (300 à 500 μ), nous pouvons utiliser une loi de croissance de

l'oxyde de la forme $e^2 = kt$. L'équation (1) se résout alors en posant $y^2 = x^2/4Dt$ et $\alpha^2 = k/4P^2D$. On obtient

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\sqrt{\pi}\alpha \exp\alpha^2[1 - \Phi(y + \alpha)]}{1 - \sqrt{\pi}\alpha \exp\alpha^2(1 - \Phi\alpha)}, \qquad (2)$$

C_0 est la concentration initiale en nickel, P le coefficient d'expansion de FeO et $\Phi\alpha$ la fonction d'erreur de Gauss. Ici α est toujours grand, la concentration à l'interface devient alors

$$C_i = \frac{C_0}{2P^2}\frac{k}{D}. \qquad (3)$$

La relation (3) et le diagramme d'équilibre fer-nickel [3] permettent alors d'obtenir les courbes de la figure 2. Ces courbes montrent que le domaine d'instabilité de l'interface rectiligne correspond au domaine d'existence de la phase γ. Nous constatons en outre les faits suivants :

1° Le coefficient de diffusion diminue fortement en dessous de 800°C [2]. Effectivement, dans le cas du fer de zone fondue oxydé dans un mélange peu oxydant, l'interfaçe, rectiligne au-dessus de 800°C, devient irrégulier en dessous.

2° La deuxième couche d'oxyde prend naissance lorsque les irrégularités traversent complètement la couche intermédiaire : sa croissance est alors d'autant plus rapide que le métal contient plus de nickel ou que le mélange est plus oxydant. D'autre part, cette vitesse de croissance augmente rapidement avec la température pour devenir brutalement nulle au-dessus de 910°C. La deuxième couche d'oxyde est donc liée à la fois à la structure du métal et à la ségrégation du nickel. Nous pensons que la couche intermédiaire permet, grâce à ses joints, le transport de l'oxygène de l'interface où l'activité du fer est la plus faible, vers une région plus profonde où cette activité est plus forte. Des porosités apparaissent alors qui doivent traduire la dissociation locale de l'oxyde. Lorsque des décollements se produisent sous l'action des contraintes la vitesse locale d'oxydation diminue, nous avons alors constaté la diminution voire même la disparition locale de la deuxième couche d'oxyde.

3° Lorsque la deuxième couche d'oxyde existe, des colonnes de métal se forment dans l'oxyde. Le nickel s'accumule alors préférentiellement dans ces irrégularités par suite d'une diffusion latérale importante des impuretés (*fig.* 1 *b*). Il en résulte le développement de ces irrégularités et une progression générale plus rapide de l'interface.

EXPLICATION DE LA FIGURE.

Fig. 3. — Fer électrolytique oxydé à 850°C dans des mélanges différents. Épaisseur de l'oxyde : *a*, 300 μ; *b*, *c*, *d*, 500 μ.

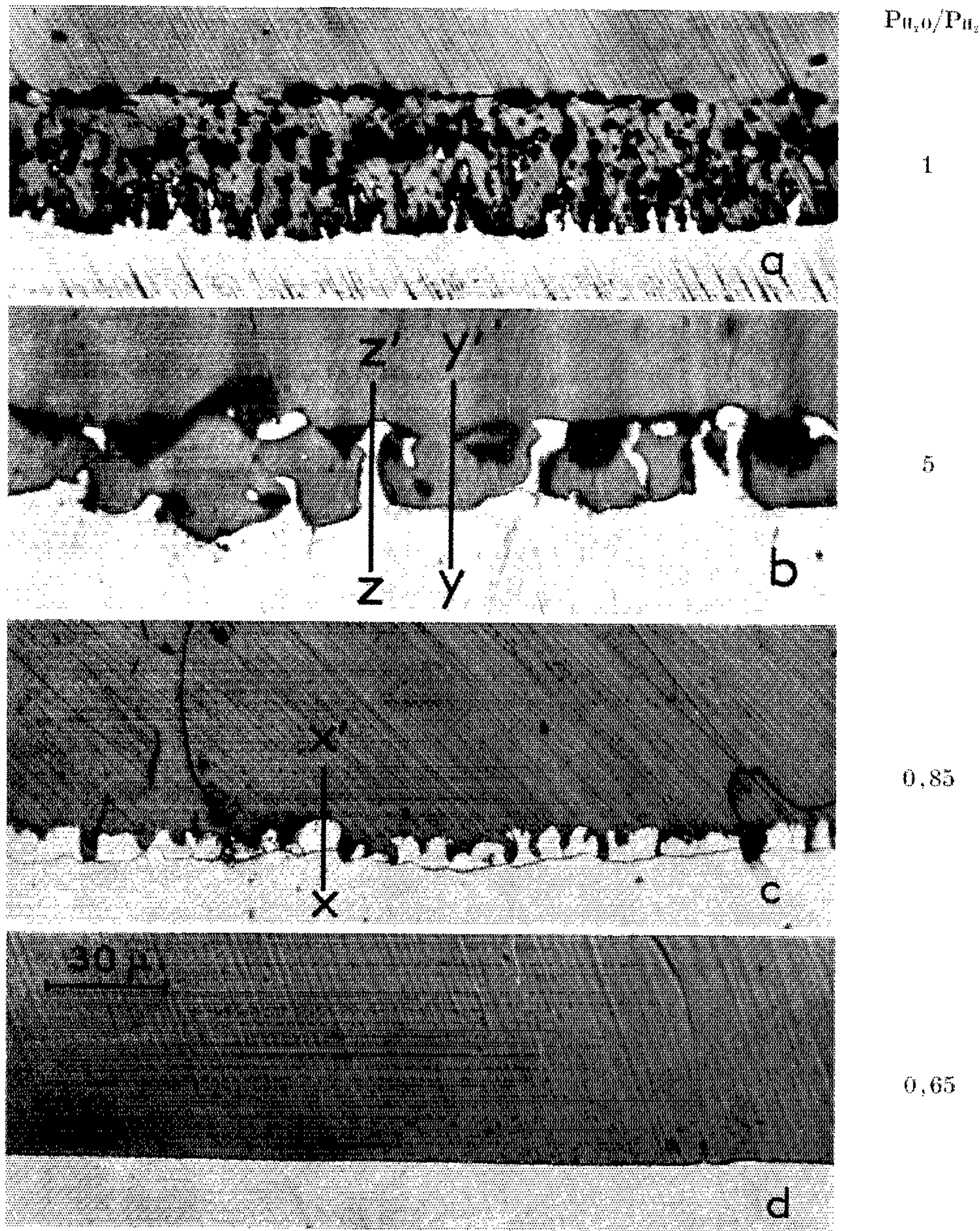


Fig. 3.

4° Pour une teneur en nickel supérieure à 0,05 % il doit être pratiquement impossible d'empêcher la formation de fer γ. Dans le cas d'un fer Armco (Cu, 0,1 % et Ni, 0,05 %), la microscopie électronique en transmission nous a révélé la présence de la couche intermédiaire après quelques minutes d'oxydation seulement. Par ailleurs, nous avons pu noter son existence dans le cas d'un fer sans nickel mais contenant 5.10^{-6} de cuivre et oxydé en dessous de 800°C.

Ainsi dès le début de l'oxydation une mince couche de fer γ peut se former même dans le cas de fers considérés comme très purs. La structure de l'interface et celle de l'oxyde dépendent alors dans un premier temps d'une oxydation préférentielle le long des joints de cette couche et dans un deuxième temps de l'accumulation des impuretés dans les irrégularités par suite d'une diffusion latérale importante. L'étude de ces phénomènes a permis de déterminer les conditions dans lesquelles il ne se forme qu'une seule couche d'oxyde séparée du métal par un interface rigoureusement rectiligne quelle que soit la durée de l'oxydation.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) J. MALDY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1500.

(2) R. J. BORG et D. Y. F. LAI, *Acta Mét.*, 11, 1963, p. 861.

(3) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, New-York, 1958.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la taille des grains sur la mesure des coefficients d'autodiffusion en volume dans les métaux et application au cas du fer en phase* γ. Note (*) de M. **Pierre Guiraldenq**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans les domaines de températures où coexistent avec une importance comparable la diffusion en volume et la diffusion intergranulaire, il est en général difficile de mesurer avec précision les paramètres définissant chacun de ces deux mécanismes. Ainsi, dans le cas de la diffusion en volume de S et de P dans le fer γ, Seibel [(1), (2)] a montré qu'au-dessous de 1200°C environ on ne peut plus mesurer exactement la vitesse de diffusion en volume à cause de l'effet perturbateur dû à la diffusion intergranulaire. Les coefficients de diffusion en volume mesurés diffèrent en effet suivant la taille des grains γ et la durée du recuit de diffusion.

En vue de vérifier si l'effet de ces facteurs est général, nous avons repris la même étude dans le cas de l'autodiffusion du fer γ en étudiant particulièrement l'effet de la grosseur de grains. Dans nos expériences antérieures (3), la pureté du fer utilisé (99,99 %) permettait d'obtenir en effet des résultats non affectés par la grosseur des grains en raison de leur

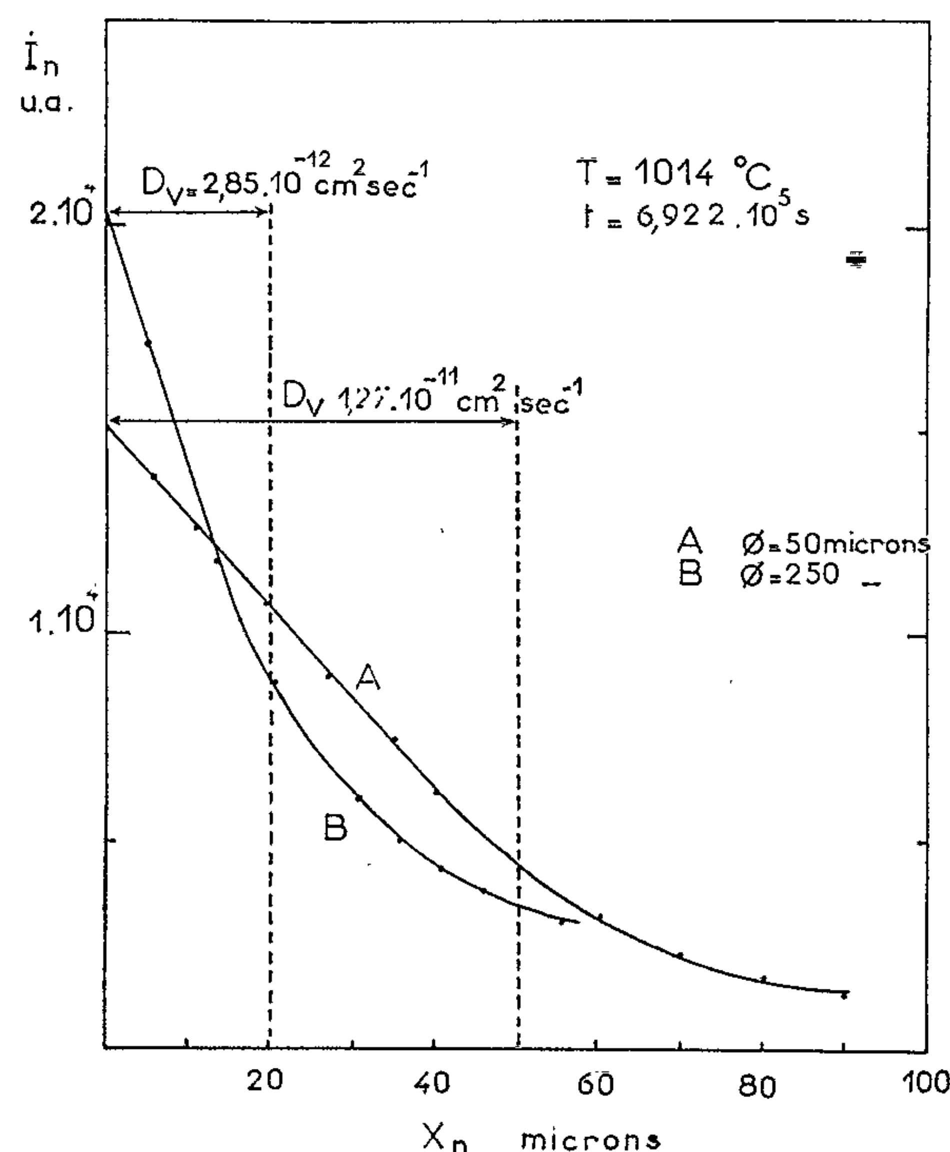


Fig. 1. — Influence de la taille des grains sur les courbes de décroissance d'activité en fonction de la profondeur X_n. T = 1014°C; $t = 6{,}922.10^5$ s. Taille des grains : A, 50 μ; B, 250 μ.

grande dimension. Expérimentalement, nous nous sommes placé dans le cas d'un solide semi-infini recouvert d'un dépôt radioactif très mince (^{59}Fe) auquel nous avons appliqué la méthode de Gruzin généralisée [(4), (5), (3)], après des recuits de diffusion à des températures voisines de 1000°C où coexistent diffusion en volume et diffusion intergranulaire avec une importance comparable. Nous avons utilisé pour cela du fer de pureté 99,7 % qui permet d'obtenir deux types de grosseur de grains γ par des trai-

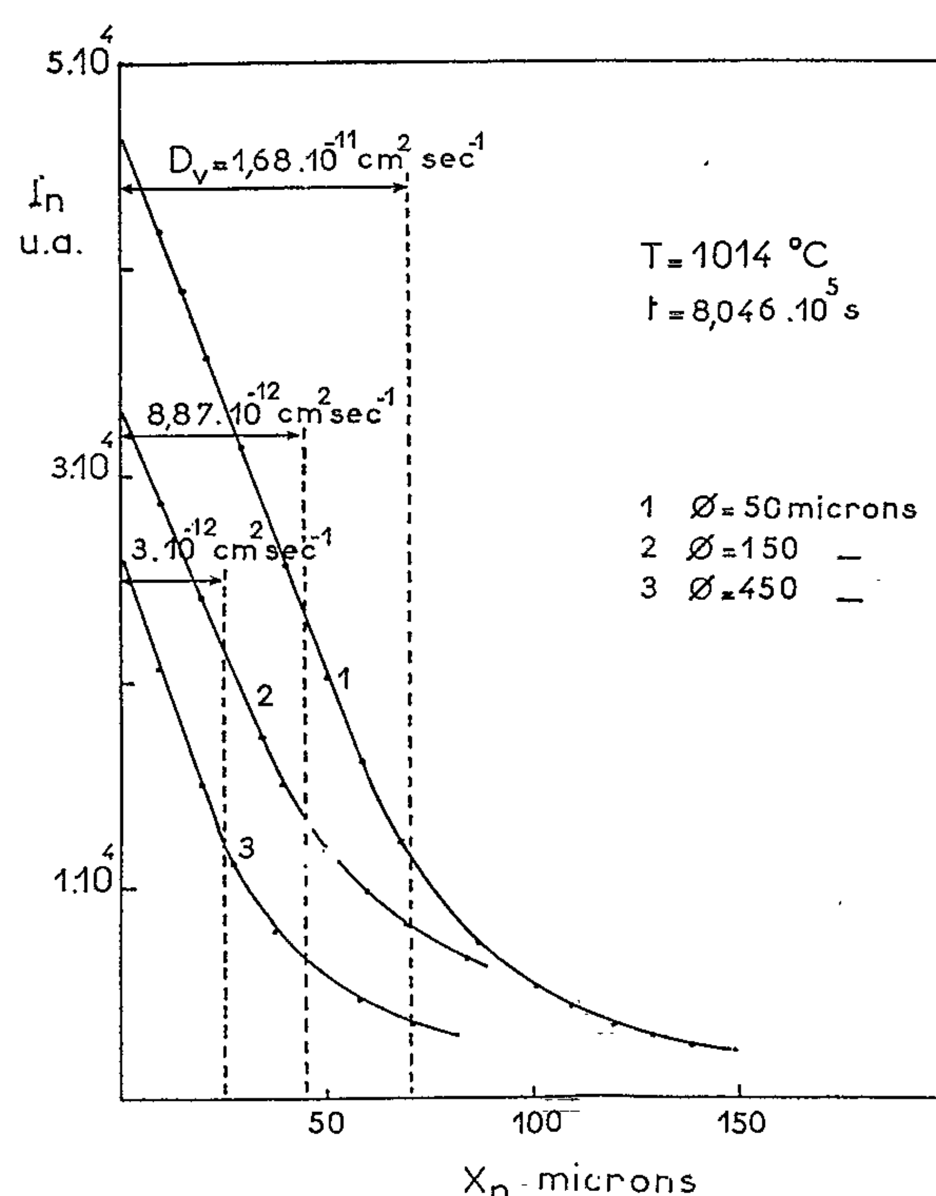


Fig. 2. — Influence d'une durée plus longue du recuit sur l'allure des courbes $I_n = f(X_n)$ ($T = 1014°C$; $t = 8{,}046.10^5$ s) pour différentes tailles des grains : 1, 50 μ; 2, 150 μ; 3, 450 μ.

tements mécaniques et thermiques antérieurs convenables : l'une de 50 μ environ (A), l'autre comprise entre 250 et 500 μ (B). Ces grosseurs de grains ont été contrôlées par attaque thermique des échantillons et par autoradiographie après traitements de courte et longue durée pour vérifier la stabilité de la structure au cours du recuit.

Dans une première expérience, nous avons comparé pour *une même durée de diffusion*, les courbes de décroissance $I_n = f(X_n)$ obtenues pour les deux types de taille de grains. La différence de comportement des deux matériaux est représentée sur la figure 1 où l'on observe, après un recuit de 8 jours à 1014°C, une zone de diffusion en volume de 50 μ environ pour les grains du type A et de 20 μ seulement pour les grains du type B. Le premier cas correspond à un coefficient de diffusion en volume égal à $1{,}27.10^{-11}\,cm^2.s^{-1}$ alors que le deuxième correspond

à $D_v = 2{,}85 . 10^{-12} cm^2 . s^{-1}$, c'est-à-dire à un coefficient 4 à 5 fois plus petit. La première valeur correspond à un *coefficient de diffusion en volume apparent*, c'est-à-dire exagéré par rapport au coefficient d'autodiffusion

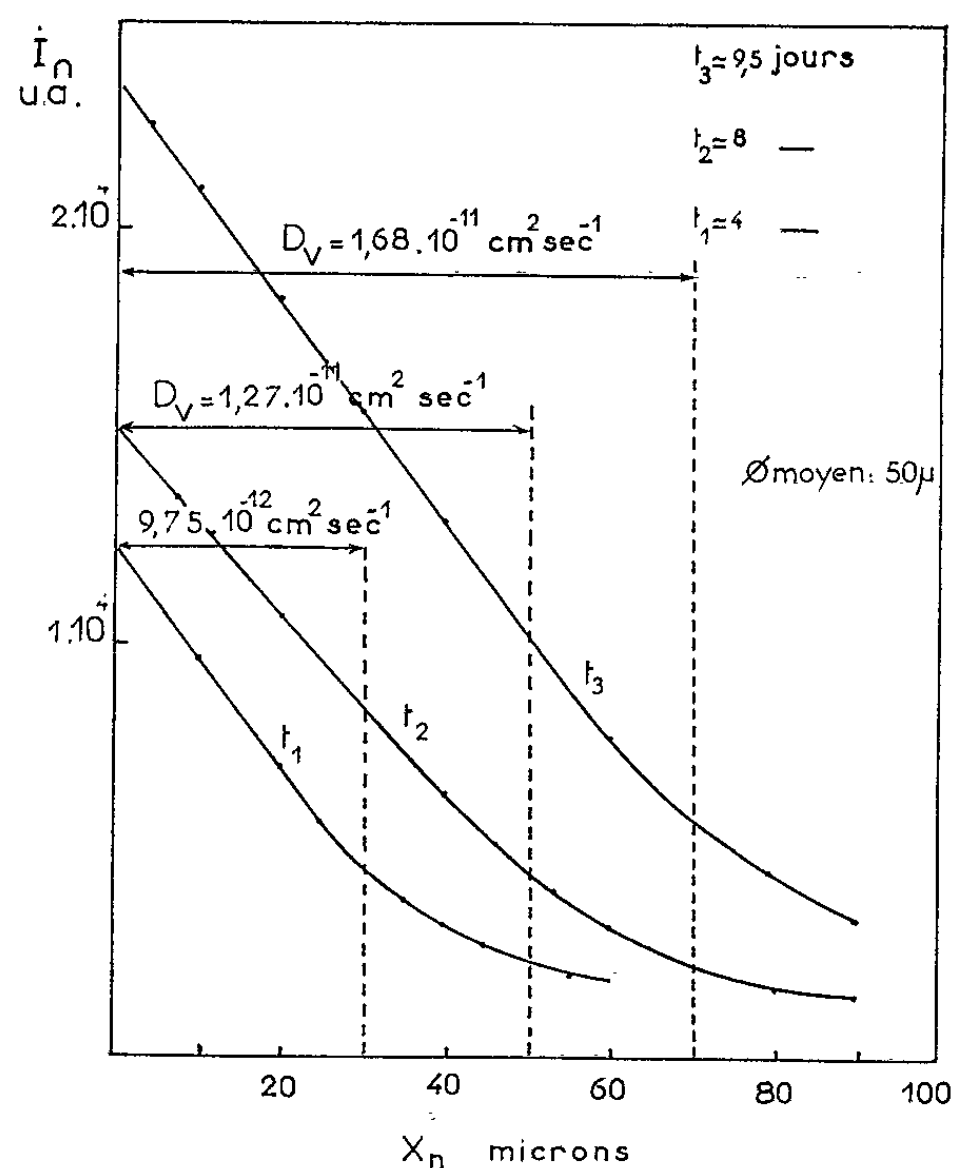


Fig. 3. — Influence de la durée croissante du recuit sur l'allure des courbes $I_n = f(X_n)$ pour une faible taille des grains (50 μ environ).

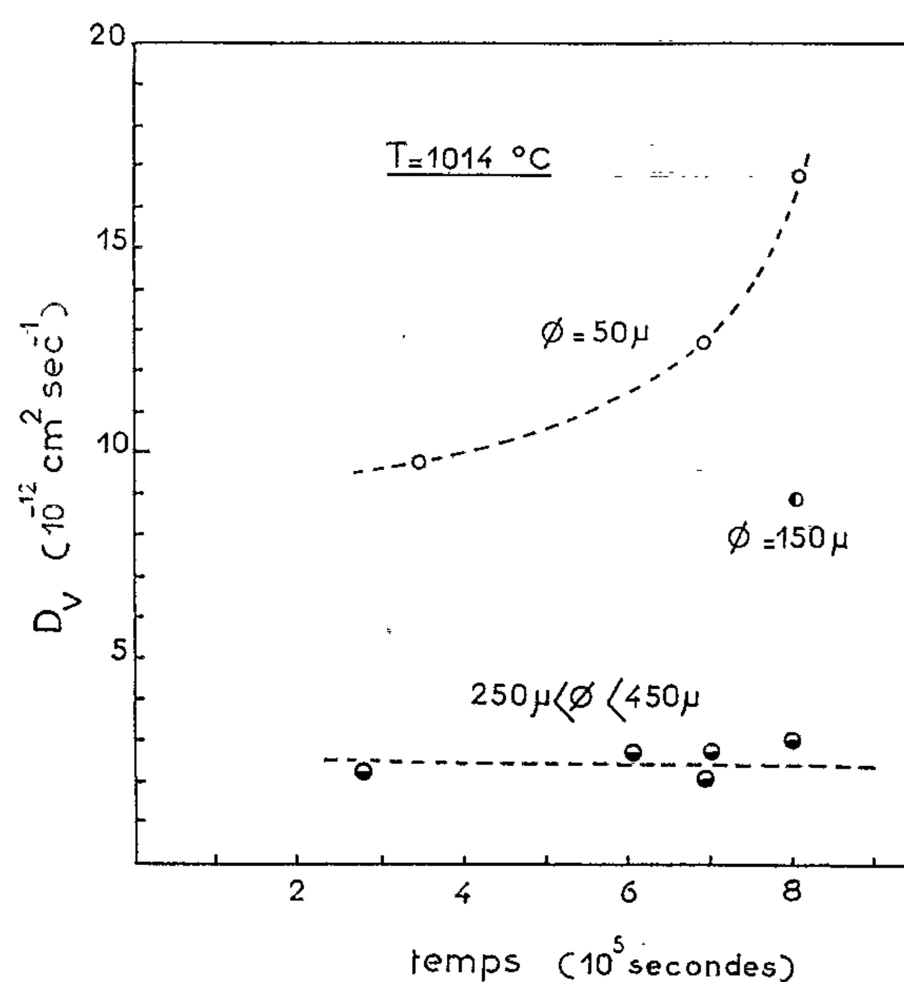


Fig. 4. — Variation du coefficient d'autodiffusion en volume du fer en phase γ, à la température de 1014°C, en fonction de la durée de recuit et pour différentes tailles de grains.

en volume réel, alors que dans le second cas on obtient une valeur qui se place correctement sur la droite donnant Log $D_v = f(1/T)$ extrapolée à partir des hautes températures du domaine γ (³). Un deuxième exemple nous est donné par la figure 2 où sont comparées des tailles de grains de 50, 150 et 450 μ : la valeur du coefficient de diffusion apparent est inversement proportionnelle à la taille moyenne du grain.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié l'influence de la durée de recuit, *pour une même taille de grains*, sur la mesure des coefficients de diffusion D_v. Pour des échantillons de faible taille de grains (type A) et pour trois durées de recuit différentes à la température de 1014°C, on constate que la zone de diffusion en volume augmente avec la durée du recuit de diffusion (*fig.* 3). Au contraire, pour des échantillons à taille de grains élevée (type B), l'écart entre les coefficients de diffusion en volume reste faible. La figure 4 montre que si la taille des grains n'est pas trop petite (> 250 μ environ), il est possible de définir un coefficient d'autodiffusion en volume qui est sensiblement constant, *quelle que soit la durée des expériences.*

En conclusion, la comparaison de nos résultats à ceux obtenus pour la diffusion du soufre et du phosphore dans le fer γ confirme l'effet de la taille des grains sur la mesure des coefficients de diffusion en volume dans le domaine des températures où coexistent avec une importance comparable autodiffusion en volume et aux joints des grains. Il semble que la taille de grains qui permet de s'abstraire de l'effet perturbateur de la diffusion intergranulaire dépend de la valeur absolue du coefficient de diffusion en volume : A 960°C par exemple, le coefficient de diffusion du soufre dans le fer γ est environ 10^3 fois plus fort que celui correspondant à l'autodiffusion du fer $\left(D_{v\,S^*\to Fe_\gamma} \simeq 10^{-9}\,cm^2.s^{-1},\ D_{v\,Fe^*\to Fe_\gamma} \simeq 10^{-12}\,cm^2.s^{-1}\right)$; dans ce cas, l'effet perturbateur des joints de grains est très grand. Au contraire, dans le cas du phosphore, le coefficient d'hétérodiffusion dans le fer γ est déjà plus petit $\left(D_{v\,P^*\to Fe_\gamma} \simeq 2.10^{-11}\,cm^2.s^{-1}\text{ à }960^\circ C\right)$; les expériences de Seibel ont montré que l'effet perturbateur des joints de grains devient alors un peu plus faible. Enfin, pour l'autodiffusion du fer γ, une taille de grains minimale de 250 μ environ permet de mesurer des valeurs de D_v assez peu affectées par l'autodiffusion intergranulaire.

(*) Séance du 29 juin 1964.

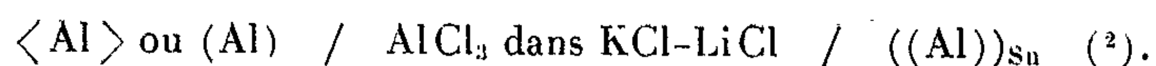
(¹) G. SEIBEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3182.
(²) G. SEIBEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4661.
(³) P. LACOMBE, P. GUIRALDENQ et C. LEYMONIE, *Conf. Int. Radioisotopes*, U.N.E.S.C.O., Copenhague, 1960; *I. A. E. A.*, Vienne, 1962, p. 179.
(⁴) G. SEIBEL, *Thèse*, Paris, 1962.
(⁵) P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude thermodynamique du système aluminium-étain.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Francis Durand** et **Georges Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par des mesures de force électromotrice de piles de concentration dans les alliages liquides aluminium-étain entre 350 et 1000°C, les auteurs déterminent l'activité, l'enthalpie et l'entropie partielles molaires de l'aluminium, l'activité de l'étain ainsi que l'enthalpie de mélange et le liquidus du diagramme de phases.

Afin de mesurer l'activité de l'aluminium dans les alliages liquides aluminium-étain, nous avons réalisé des piles de concentration d'électrode inspirées de celles qu'ont utilisées Wilder et Elliott [1] pour l'étude du système aluminium-argent. Elles fonctionnent suivant le schéma



$$\langle Al \rangle \text{ ou } (Al) \;/\; AlCl_3 \text{ dans } KCl\text{-}LiCl \;/\; ((Al))_{Sn} \quad (^2).$$

Le domaine de température dans lequel se font les mesures s'étend de 350°C, température de fusion de l'électrolyte, à 1000°C, température limite d'utilisation de celui-ci. Par suite de la fusion de l'aluminium dans cet intervalle, l'état standard sera $\langle Al \rangle$ de 350 à 659°C et (Al) de 659 à 1000°C. La cellule est un tube en mullite contenant des godets en alumine; l'ensemble résiste à l'attaque chimique des métaux et chlorures jusqu'à 1000°C. L'électrolyte est desséché sous vide à froid, chauffé sous vide, fondu sous argon, décanté et maintenu sous argon pendant quelques heures après introduction de $AlCl_3$, puis transféré dans la cellule. Les mesures sont faites par températures croissantes, de 30 en 30° entre 350 et 1000°C, chacune étant séparée de la suivante par la période de chauffage et un palier de stabilisation de 1 h environ. Elles sont complétées par des paliers succédant à des baisses de températures, pour vérifier la réversibilité de la cellule. Chaque palier est représenté par un point sur un diagramme $E = f(T) = -(\Delta\overline{H}_{Al} - T\,\Delta\overline{S}_{Al})/nF$ qui n'est pas représenté, mais dont le tableau I traduit les caractéristiques en fonctions thermodynamiques.

Pour un alliage donné, l'ensemble des points du diagramme se répartit suivant deux segments de droites qui se coupent à la température de fusion de l'aluminium. La différence de pente est proportionnelle à la chaleur de fusion L_f de l'aluminium. Compte tenu de l'imprécision de la mesure des différences de pentes, les valeurs de L_f reportées dans le tableau I encadrent correctement la valeur $L_f = 2\,570$ cal donnée par la littérature et justifient par là le schéma électrochimique adopté. Les droites fournissent l'enthalpie et l'entropie partielles, $\Delta\overline{H}_{Al}$ et $\Delta\overline{S}_{Al}$

de l'aluminium (tableau I). L'alignement des points sur le diagramme exclut toute variation de ces grandeurs avec la température.

TABLEAU I.

	Référence : Al solide.		T_f alliage	Référence : Al liquide			
X_{Al}.	$\Delta\overline{H}_{Al}$ (cal/at-g).	$\Delta\overline{S}_{Al}$ (u. e.).	(°C).	$\Delta\overline{H}_{Al}$ (cal/at-g).	$\Delta\overline{S}_{Al}$ (u. e.).	$\Delta\overline{S}^{XS}_{Al}$ (u. e.).	$L_{f_{Al}}$ calculée (cal/at-g).
0,005........	5 980	14,81	–	3 670	12,34	1,81	2 310
0,01.........	6 190	13,64	–	3 580	10,82	1,67	2 610
0,02.........	6 120	12,12	–	3 180	9,00	1,25	2 860
0,03.........	5 940	11,16	259	3 120	8,11	1,14	2 820
0,04.........	5 910	10,43	294	3 340	7,72	1,32	2 570
0,05.........	5 850	10,00	312	3 140	7,08	1,13	2 710
0,06.........	5 810	9,58	334	3 200	6,80	1,21	2 610
0,07.........	5 720	9,23	347	3 000	6,30	1,02	2 720
0,08.........	5 720	8,96	365	3 100	6,17	1,15	2 620
0,10.........	5 540	8,42	385	3 130	5,81	1,24	2 410
0,15.........	5 420	7,64	436	2 790	4,80	1,04	2 630
0,20.........	5 160	6,93	472	2 510	4,09	0,89	2 650
0,30.........	4 360	5,53	514	2 170	3,19	0,80	–
0,40.........	3 720	4,56	544	2 060	2,79	0,97	–
0,50.........	3 510	4,18	566	1 380	1,90	0,52	–
0,60.........	–	–	580	1 060	1,49	0,48	–
0,75.........	–	–	596	500	0,77	0,20	–
0,90.........	–	–	616	180	0,32	0,11	–

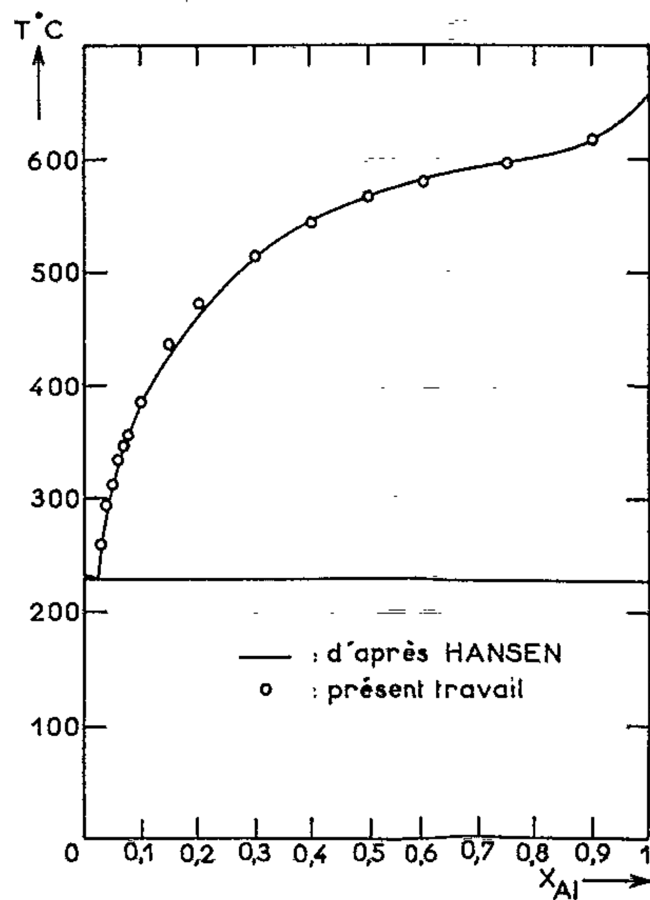


Fig. 1.

Pour chaque alliage de teneur en aluminium supérieure à 7 at. %, la force électromotrice s'annule pour une température qu'on a portée dans la quatrième colonne du tableau I : la solution liquide est alors en équi-

libre avec l'aluminium pur solide de l'électrode de référence; la température est celle du début de solidification de l'alliage; la mesure montre que le cristal qui précipite est de l'aluminium pur, ou du moins que sa teneur en étain est inférieure à 0,1 at. %, limite impliquée par la précision

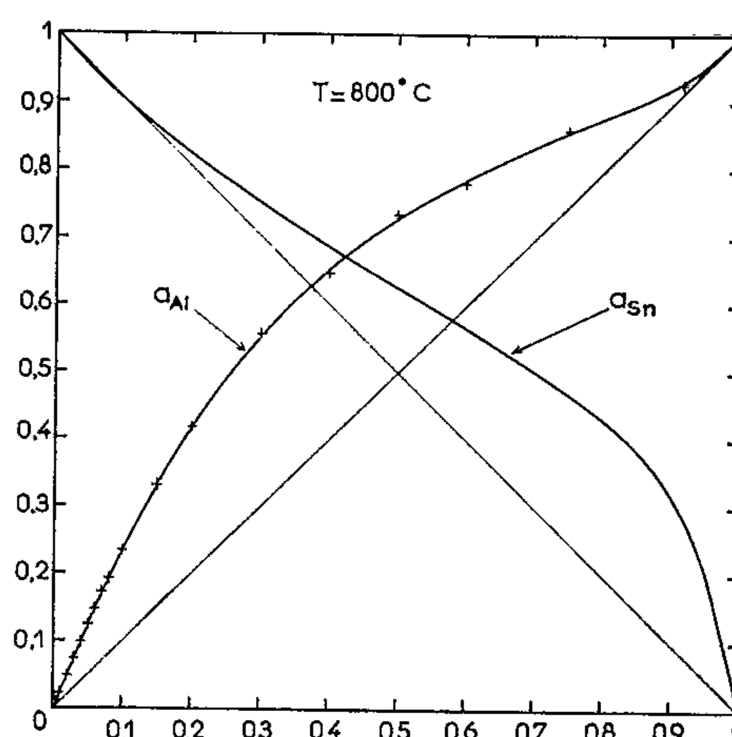


Fig. 2.

des mesures de force électromotrice (0,1 mV). Ces constatations sont en excellent accord avec le diagramme de phases retenu par Hansen ([3]). Pour les solutions contenant moins de 7 at. % d'aluminium, la tempé-

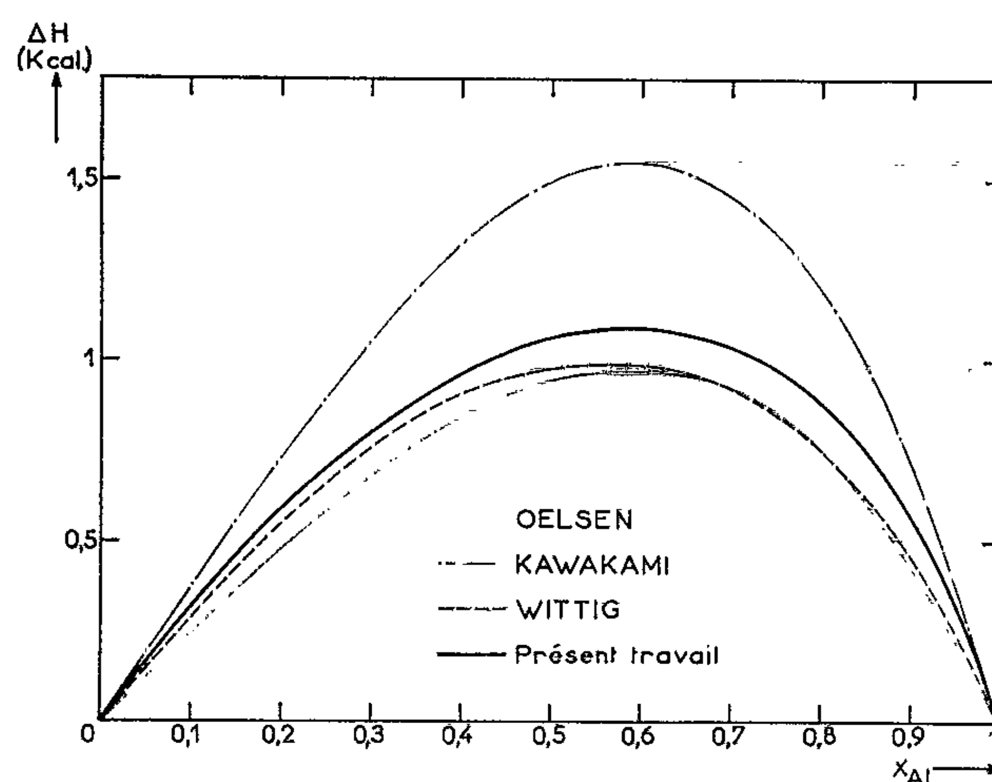


Fig. 3.

rature du liquidus, devenue inférieure au point de solidification de l'électrolyte, est obtenue par extrapolation des droites $E = f(T)$. Le liquidus ainsi déterminé est représenté sur la figure 1. Pour les solutions contenant moins d'aluminium que l'eutectique (2,2 at. %), la phase primaire étant l'étain, la force électromotrice ne s'annule pas à l'apparition du premier cristal et l'extrapolation n'a plus de sens.

Les mesures fournissent l'activité de l'aluminium dans le système Al-Sn à toute concentration et pour toute température comprise entre 350 et 1000°C. Le calcul a été fait pour T = 800°C et la courbe tracée (*fig.* 2) montre la forte déviation positive à l'idéalité du système Al-Sn, que le diagramme de phases permettait de prévoir. L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem permet de calculer l'activité de l'étain (*fig.* 2) ainsi que l'enthalpie partielle de celui-ci et enfin l'enthalpie intégrale de mélange représentée sur la figure 3 à côté des valeurs obtenues par Kawakami ([4]) et Wittig ([5]) en calorimétrie de mélange et par Oelsen ([6]) en analyse thermique.

Cet ensemble de résultats apporte donc la possibilité d'évaluer l'activité des constituants des alliages Al-Sn à toute température comprise entre 350 et 1000°C avec la certitude d'une très bonne cohérence avec les valeurs d'enthalpie et le diagramme de phases déterminés directement.

(*) Séance du 29 juin 1964.

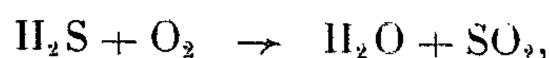
([1]) T. C. WILDER et J. F. ELLIOTT, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 628-635.
([2]) La symbolique utilisée est explicitée dans *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.
([3]) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.
([4]) M. KAWAKAMI, *Sc. Reports Tohoku Univ.*, 16, 1927, p. 915; 19, 1930, p. 321.
([5]) F. T. WITTIG et G. KEIL, *Z. Metallk.*, 54, 1963, p. 576-590.
([6]) W. OELSEN, P. ZÜLKE et O. OELSEN, *Arch. Eisenhüttenw.*, 29, 1958, p. 799-805.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble* et *Services Centraux de Recherches de la S.E.C.E.M.A.E.U.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Adsorption du gaz sulfureux à la surface du disulfure de nickel.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Budelot** et Mme **Denise Delafosse** transmise par M. Georges Champetier.

La fixation du gaz sulfureux à la surface du disulfure de nickel est étudiée par des mesures d'adsorption et de conductivité. L'ensemble des résultats obtenus permet de préciser le mécanisme de chimisorption dans des conditions expérimentales données.

Le disulfure de nickel est un catalyseur d'oxydation de l'hydrogène sulfuré [1]. A l'occasion de recherches sur le mécanisme de la réaction d'oxydation envisagée qui s'écrit globalement :



$$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2,$$

nous avons étudié la chimisorption des différents gaz réagissant ou formés, ainsi que leur influence sur les propriétés électriques de l'adsorbant, semi-conducteur par excès d'électron présentant des lacunes de soufre [2]. Nous donnons dans cette Note les résultats relatifs à la chimisorption du gaz sulfureux et à son influence sur les propriétés électriques du disulfure de nickel préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate anhydre [3] et de surface spécifique égale à 22 m²/g.

Les méthodes utilisées sont : d'une part la détermination des volumes adsorbés sur une quantité connue d'adsorbant au moyen d'un appareillage déjà décrit [4], d'autre part la variation de conductibilité électrique de l'échantillon au cours de l'adsorption du gaz sulfureux.

Mesure d'adsorption. — Afin d'éviter toute contamination du disulfure de nickel par l'oxygène atmosphérique, difficilement désorbable à la température maximale à laquelle on peut porter l'échantillon sans crainte de décomposition (200°C), sa préparation est effectuée dans la cellule-même utilisée pour les mesures d'adsorption.

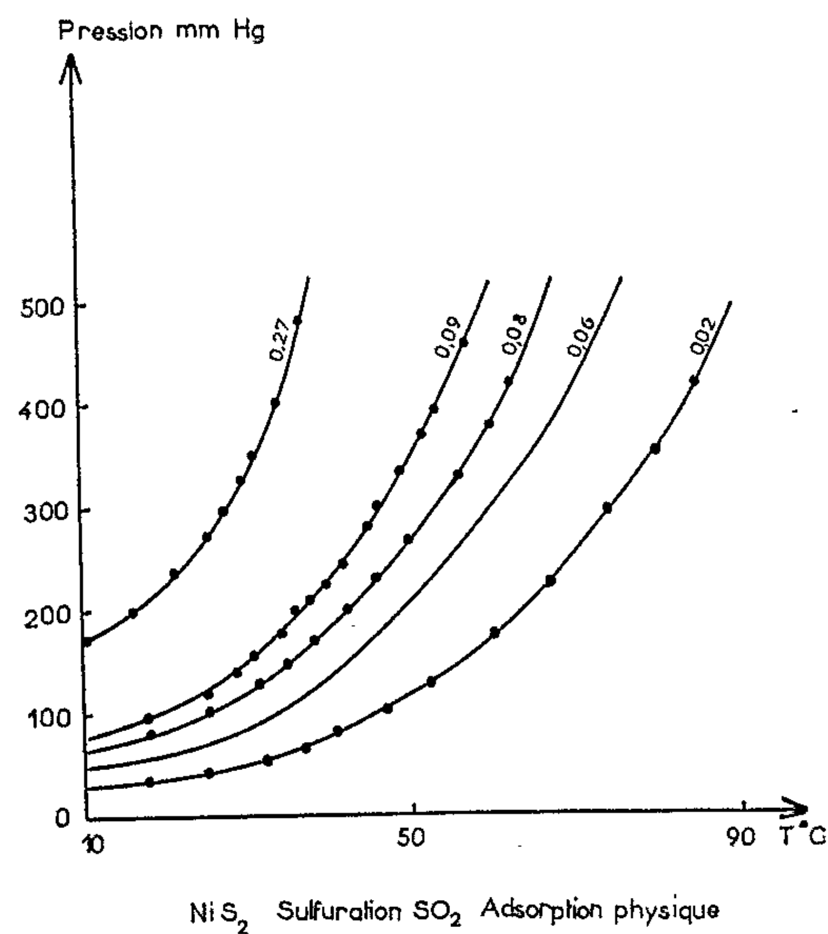
Dans le domaine de température compris entre 20 et 120°C, nous avons tracé les courbes isostères à différents recouvrements (*fig.* 1). Les transformées de ces courbes permettent de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. La valeur obtenue par extrapolation pour le recouvrement $\theta = 0$ est

$$\Delta H_{298^\circ K} = 8 \text{ kcal} \pm 0,5 \text{ kcal}.$$

Cette valeur laisse supposer que dans ce domaine de température, il s'agit d'une adsorption physique du gaz sulfureux sur le disulfure de nickel.

Au-delà de 120°C, il n'est plus possible d'obtenir directement des équilibres isostériques. Dans ce domaine, nous avons donc déterminé les isothermes d'adsorption. En utilisant l'ensemble des résultats, on peut

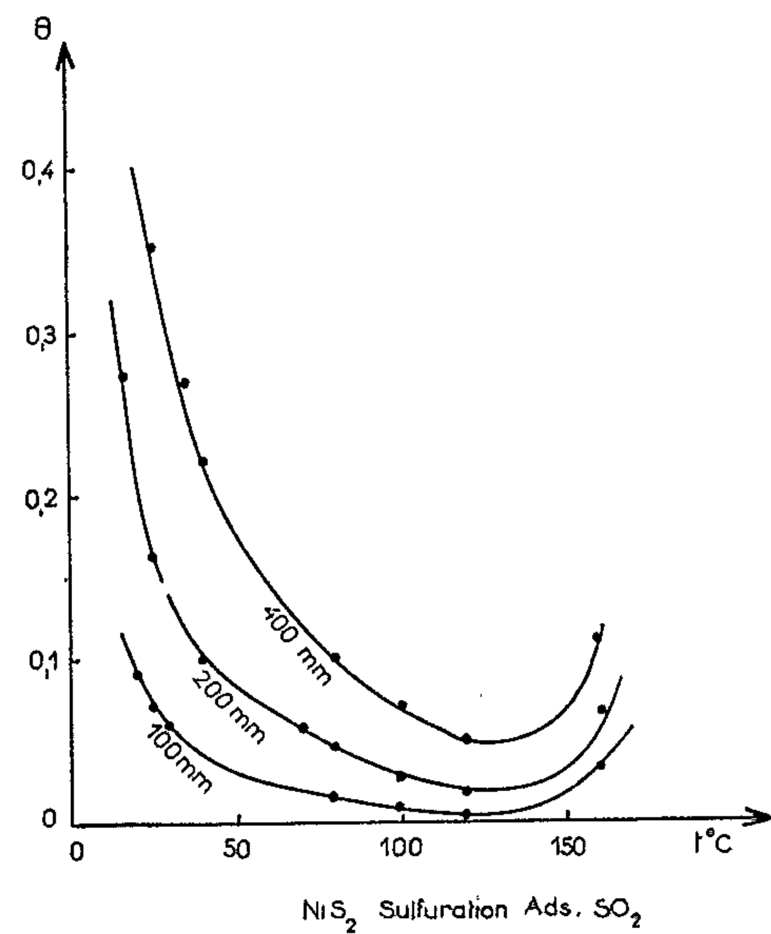
tracer, dans l'intervalle de température compris entre 20 et 160°C, les courbes isobares (*fig.* 2). Elles sont comparables à celles qu'avait obtenues Griffith ([5]) pour l'adsorption de SO_2 sur les sulfures NiS et Ni_3S_2.



NiS_2 Sulfuration SO_2 Adsorption physique

Fig. 1.

Ces courbes indiquent bien, qu'à partir de 120° on se trouve dans un domaine de faux équilibre entre l'adsorption physique et la chimisorption



NiS_2 Sulfuration Ads. SO_2

Fig. 2.

du gaz sulfureux sur le disulfure de nickel. En raison de l'instabilité thermique de ce dernier ([6]) il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures au-dessus de 180°C et de ce fait, nous n'avons pu étudier le

domaine dans lequel un équilibre de chimisorption aurait été susceptible de s'établir.

Mesures de conductivité. — Elles ont été effectuées à l'aide d'une cellule permettant l'utilisation d'échantillons non pastillés, comprimés sous une pression déterminée de 1 kg/cm^2. L'échantillon formé de grains de diamètres compris entre 250 et 400 μ a été soigneusement dégazé à la température maximale de stabilité. La variation de sa conductivité en fonction de la température sous une pression de 20 mm de mercure de gaz sulfureux est représentée sur la figure 3. Aux températures inférieures à 120°C,

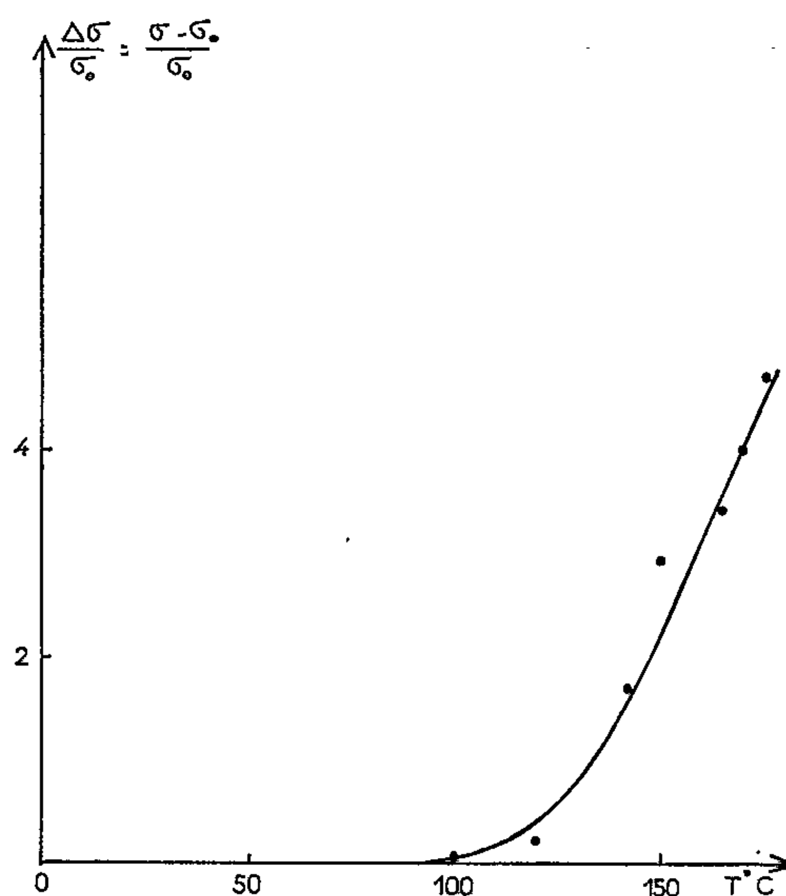


Fig. 3.

l'adsorption du gaz sulfureux ne provoque aucune variation notable de la conductivité. Comme, au-dessous de cette température, l'adsorption physique s'effectue à la surface du disulfure de nickel sans transfert électronique, on vérifie ainsi que la conductivité est indépendante de la présence du gaz sulfureux.

Aux températures supérieures on enregistre une augmentation de conductivité d'autant plus grande que la température est plus élevée. Ceci confirme les résultats obtenus par mesure d'adsorption dans le domaine de faux équilibre entre l'adsorption physique et la chimisorption : le recouvrement augmente avec la température, ainsi que le nombre de sites prenant part aux liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le mécanisme de chimisorption du gaz sulfureux que nous expliciterons par ailleurs dépend donc essentiellement de la préparation de l'échantillon, de son état de surface et de l'écart de composition à la stœchiométrie. Sur un échantillon obtenu par sulfuration le gaz sulfureux se comporte dans le domaine de température étudié comme donneur d'électron suivant le mécanisme



$$SO_2 \rightarrow SO_{2\,\mathrm{ads}}, \qquad SO_{2\,\mathrm{ads}} \rightarrow SO_2^{\oplus} + \ominus.$$

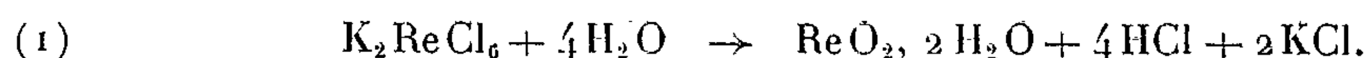
(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) D. Delafosse, P. Barret, M. Abon et A. Lavier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3250.
(2) D. Delafosse, P. Barret et D. Joffrin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1531.
(3) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(4) P. Barret, A. Cointot et J.-P. Budelot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4753.
(5) R. H. Griffith et S. G. Hill, *Chem. Soc.*, 1938, p. 717.
(6) J. C. Colson, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1964, p. 687-693.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel, Dijon.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle préparation du bioxyde de rhénium monoclinique.* Note (*) de M. **Pierre Gibart**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une méthode de préparation permettant d'obtenir $ReO_2, 2H_2O$ pur est décrite. La variété monoclinique de ReO_2 a été préparée — pour la première fois à notre connaissance — par déshydratation sous vide de $ReO_2, 2H_2O$.

Le bioxyde de rhénium hydraté a souvent été préparé par hydrolyse du rhénihexachlorure de potassium [(1) à (4)]. Cependant une incertitude relative au degré d'hydratation demeure. Nous avons, dans une étude préliminaire, repris cette méthode. Le produit obtenu est proche de la composition stœchiométrique $ReO_2, 2H_2O$, mais il contient environ 1 % de KCl absorbé. Ce chlorure de potassium provient de la réaction d'hydrolyse

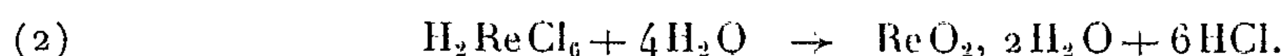


(1) $$K_2ReCl_6 + 4H_2O \rightarrow ReO_2, 2H_2O + 4HCl + 2KCl.$$

Ces petites quantités de KCl sont toujours mises en évidence par analyse, mais elles faussent les résultats des analyses radiocristallographique, thermique différentielle et thermogravimétrique. L'examen aux rayons X de ces oxydes permet de leur attribuer une structure de type scheelite (5), avec des paramètres voisins de ceux de NH_4ReO_4. Cependant, nous avons observé que les paramètres de cette structure variaient suivant la nature de l'halogénure alcalin absorbé : NH_4Cl, KCl ou KBr selon qu'on hydrolyse $(NH_4)_2ReCl_6$, K_2ReCl_6 ou K_2ReBr_6.

Lors de l'analyse thermogravimétrique, on observe en effet une perte de poids supérieure à celle qui correspond à deux molécules d'eau par molécule ReO_2. Il se forme des chlorures et du trioxyde de rhénium volatils ainsi que du perrhénate de potassium, ce qui fausse évidemment les résultats.

Nous avons dû mettre au point une méthode de préparation permettant d'obtenir un bioxyde hydraté exempt d'halogénure alcalin absorbé. On effectue pour cela l'hydrolyse d'une solution de H_2ReCl_6 par action de la chaleur, à l'abri de l'air, suivie d'une filtration et d'un séchage sous vide (3 à 5.10^{-4} mm de mercure). Nous avions déjà vérifié (6) que $ReO_2, 2H_2O$ était le seul composé insoluble se formant au cours de l'hydrolyse de l'acide rhénihexachlorhydrique, hydrolyse qui s'effectue globalement suivant la réaction



(2) $$H_2ReCl_6 + 4H_2O \rightarrow ReO_2, 2H_2O + 6HCl.$$

L'oxyde ainsi préparé est exempt de KCl. Le rhénium dans ces divers échantillons présente un état de valence égal à 4 et sa teneur dans l'oxyde correspond à la valeur théorique. On a pu vérifier également que le degré d'hydratation de ces produits est de $2H_2O$ par ReO_2. Du point de vue cristallin $ReO_2, 2H_2O$ ainsi obtenu est amorphe.

Les analyses thermogravimétriques sous azote ou sous vide poussé (10^{-4} mm de mercure), à vitesse de chauffe variable, montrent qu'à 500°C on a une perte de poids correspondant au départ de deux molécules d'eau par molécule de bioxyde. Par une série d'expériences parallèles nous avons mis en évidence le fait qu'il ne se dégageait que de l'eau — en dehors des gaz absorbés — au cours de la décomposition thermique des bioxydes hydratés préparés selon cette méthode.

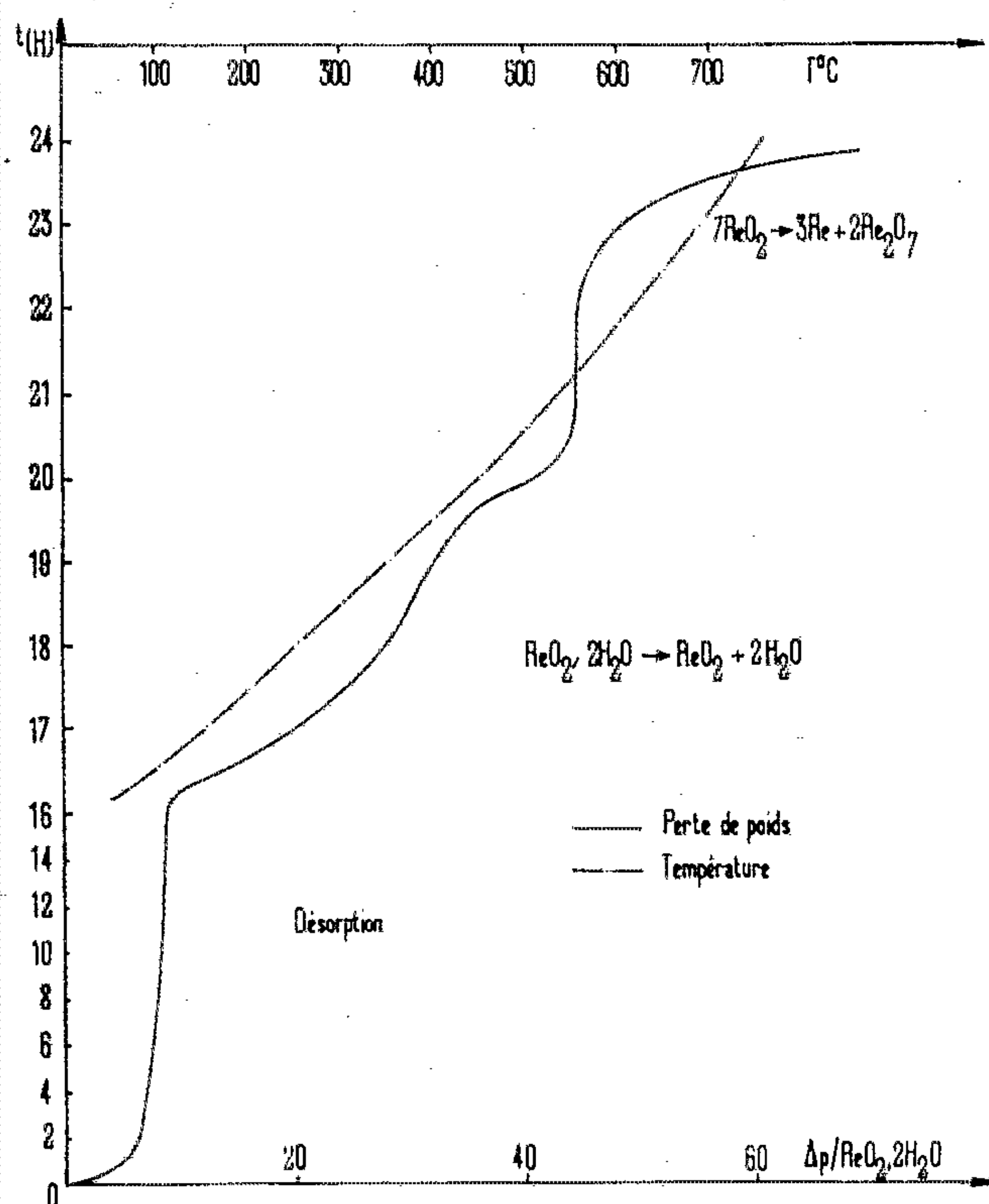


Fig. 1.

Lors de l'analyse thermogravimétrique sous vide poussé, on observe à froid une désorption réversible correspondant à environ 3 % du produit initial (*fig.* 1). Puis l'eau part de façon continue de 50 à 500°C suivant deux processus différents. A 500°C on obtient un bioxyde de rhénium anhydre et stœchiométrique de structure monoclinique. A partir de 650°C, le bioxyde se dismute en Re et Re_2O_7.

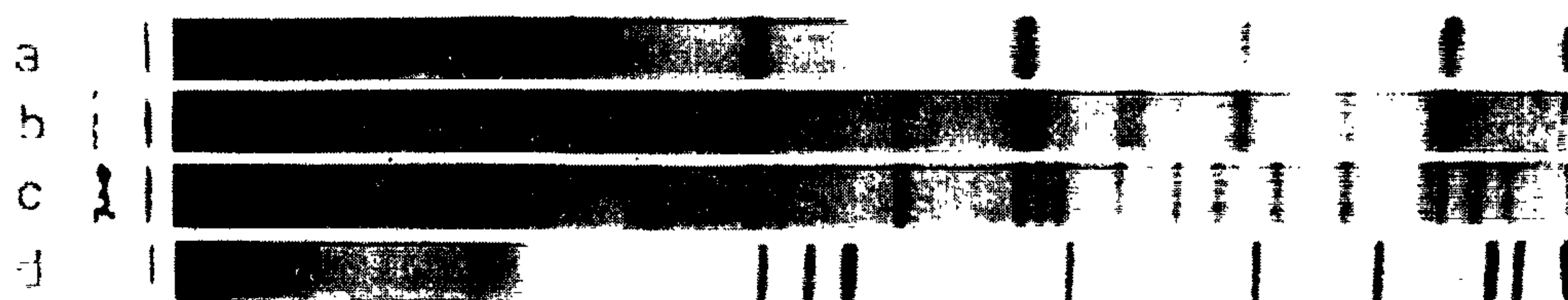


Fig. 2.

Ainsi, nous avons obtenu, pour la première fois à notre connaissance, la variété monoclinique du bioxyde anhydre de rhénium par déshydratation de ReO_2, $2H_2O$ (*fig.* 2 *a*). Cet oxyde anhydre, stœchiométrique, a des paramètres cristallins identiques à ceux de l'oxyde monoclinique préparé par décomposition thermique du perrhénate d'ammonium [(7), (8), (9)] et auquel Zachariasen (9) a attribué une structure monoclinique du type MoO_2. A 550°C les deux structures monoclinique et orthorhombique coexistent (*fig.* 2*b*). A 600°C on obtient la structure orthorhombique seule (*fig.* 2 *c*), enfin à 1000°C on obtient du rhénium métallique (*fig.* 2 *d*).

Les températures de ces diverses transformations varient légèrement d'un échantillon à l'autre selon les conditions de leur préparation.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

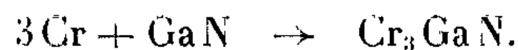
(1) H. SCHMID, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 187-197.
(2) I. et W. NODDACK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215, 1933, p. 129-184.
(3) W. BILTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 225-238.
(4) W. GEILMAN et L. C. HURD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 260-268.
(5) G. COEFFIER, K. TRAORE et J. BRENET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 103.
(6) P. GIBART et G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 161.
(7) A. DESCHANVRES, *Thèse*, Masson et Cie, Paris, 1959.
(8) P. GIBART, *Bull. Soc. chim.*, 1, 1964, p. 70-76.
(9) W. H. ZACHARIASEN, *A. C. A.*, *Programm and Abstract of Winter Meeting*, 1951.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Solide de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quatre nouveaux nitrures à structure perowskite :* Mn_3CuN, Mn_3AgN, Mn_3GaN, Cr_3GaN. Note (*) de Mme **Christiane Samson**, MM. **Jean-Pierre Bouchaud** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

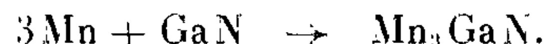
De nombreux carbures et nitrures à structure perowskite ont été mentionnés depuis la découverte du premier d'entre eux, $AlFe_3C$ par Morral [(1) à (15)]. L'atome du métalloïde occupe dans ces composés un site octaédrique constitué d'atomes de transition.

Cette position qu'occupe l'atome d'azote conduit à considérer que les nitrures du type perowskite dérivent des phases cubiques Mn_4N ou Fe_4N par exemple, par la substitution ordonnée au manganèse ou au fer d'atomes métalliques tels que Mg, Zn, Al, Ga, In, Ge, Sn, etc. C'est ainsi que nous avons pu synthétiser quatre nouveaux nitrures à structure perowskite : Mn_3CuN, Mn_3AgN, Mn_3GaN, Cr_3GaN. Les trois premiers s'obtiennent par diffusion vers 750° dans l'état solide de Ag, Cu ou Ga et d'un alliage Mn-N correspondant à la composition $3Mn + N$. Cr_3GaN s'obtient par l'action de GaN sur le manganèse suivant la réaction



$$3Cr + GaN \rightarrow Cr_3GaN.$$

La phase Mn_3GaN peut s'obtenir également par une réaction analogue



$$3Mn + GaN \rightarrow Mn_3GaN.$$

Les paramètres cristallins de ces phases cubiques sont respectivement

Phase.	*a.*	Phase.	*a.*
Mn_3CuN	3,906 Å	Mn_3GaN	3,898 Å
Mn_3AgN	4,019₅ Å	Cr_3GaN	3,875₅ Å

Les nitrures Mn_3CuN, Mn_3AgN, Mn_3GaN se rattachent à Mn_4N.

Le composé Cr_3GaN dérive du nitrure hypothétique Cr_4N qui serait isomorphe de Fe_4N et Mn_4N : la substitution ordonnée du gallium au chrome stabilise la structure de ce nitrure de chrome.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) H. H. Stadelmaier, L. J. Hutter et N. C. Kothari, *Z. Metall.*, 51, 1960, p. 41.
(2) H. H. Stadelmaier et L. J. Hutter, *Acta Metall.*, 7, 1959, p. 415.
(3) H. H. Stadelmaier et L. J. Hutter, *Z. Metallkunde*, 50, 1959, p. 199.
(4) L. J. Hutter, H. H. Stadelmaier et A. C. Fraker, *Metall.*, 1, 1960, p. 21.
(5) L. J. Hutter et H. H. Stadelmaier, *Z. Metallkunde*, 50, 1959, p. 625.
(6) H. P. Myers, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 819.
(7) R. G. Butters et H. P. Myers, *Phil. Mag.*, 46, 155, p. 132; 46, 1955, p. 895.
(8) B. N. Brockhouse et H. P. Meyers, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 313.

([9]) L. Howe et H. P. Myers, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 554.
([10]) E. R. Morgan, *Trans. A. I. M. E.*, 6, 1954, p. 983 (*Journal of Metals*).
([11]) F. R. Morral, *J. Ir. Steel Ind.*, 130, 1934, p. 419.
([12]) Wiener-Berger, *Metals*, 7, 1955, p. 360.
([13]) Asanuma, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1136.
([14]) Juza-Denke Puff, *Z. Electrochem.*, 5, 1953, p. 551.
([15]) Mekata, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 796.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le métaniobate monohydraté et le métaniobate anhydre d'ammonium*. Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Aucun niobate d'ammonium n'était connu; deux niobates d'ammonium ont été isolés. Le métaniobate d'ammonium monohydraté NH_4NbO_3, H_2O et le métaniobate anhydre NH_4NbO_3. Ils ont été caractérisés par analyse quantitative, diffraction des rayons X, spectrographie infrarouge, thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Depuis que Marignac [1], en 1866, a isolé les premiers niobates, aucun niobate d'ammonium n'avait été signalé dans la littérature, semble-t-il. En 1940, Biltz [2] a fait de nombreux essais de préparation qui n'ont pas permis de conclure à la formation d'un composé défini. Cela s'explique en partie par le mode de préparation des niobates à une température à laquelle les sels d'ammonium et le carbonate, en particulier, sont volatils.

Nous avons préparé le métaniobate monohydraté NH_4NbO_3, H_2O par double décomposition de l'hexaniobate heptapotassique hydraté $K_7(Nb_6O_{19}H)\,12\,H_2O$ [3] avec du chlorure d'ammonium en présence d'ammoniaque. De toutes les expériences faites pour l'obtention du sel sous la forme de beaux cristaux, nous avons retenu le mode de préparation suivant : on solubilise une trentaine de grammes d'hexaniobate heptapotassique dans 1200 ml d'eau auxquels on ajoute 300 ml d'ammoniaque concentré ($d = 0{,}92$ RP pour analyses), puis 150 g de chlorure d'ammonium. En refroidissant la solution entre les températures de 0 à 10°C, on obtient des amas de cristaux en aiguilles de 2 à 8 mm. Le rendement de la préparation est de 95 % en hémipentoxyde de niobium.

L'ion ammonium est dosé par la méthode de Kjehldahl à l'aide d'un montage de Devarda. L'oxyde de niobium est pesé après calcination. L'eau est calculée par différence. Les résultats expérimentaux concordent avec les résultats théoriques comme l'indique le tableau suivant :

TABLEAU I.

Analyse : NH_4Nb_3O, H_2O.

	Calculé %.	Trouvé %.
Nb_2O_5	75,12	74,90
$(NH_4)_2O$	14,697	14,59
H_2O	10,175	10,51
$\frac{(NH_4)_2O}{Nb_2O_5}$	0,1955	0,1947

La décomposition thermique a été réalisée avec une thermobalance Adamel à la vitesse de 25°/h. Le thermogramme (*fig.*), $P = f(t)$ sur lequel on a représenté les températures en abscisse et les pertes de poids en ordonnée, montre que dès 40°C, on obtient la réaction suivante :



$$NH_4NbO_3\,H_2O \rightarrow NH_4NbO_3 + H_2O - Q_1 \text{ cal.}$$

Une série d'analyses du produit, faites après maintien de la température à 70°C jusqu'à la fin de la perte donnent les résultats suivants :

TABLEAU II.

Analyse : NH_4NbO_3.

	Calculé %.	Trouvé %.
Nb_2O_5	83,63	83,64
$(NH_4)_2O$	16,36	16,32
H_2O	0	0,04

Il y a formation du métaniobate anhydre. Cette réaction est endothermique comme l'indique la courbe d'analyse thermique différentielle que nous avons tracée sur la même figure [$Q = f(t)$, le zéro étant placé à peu près au milieu de l'axe des ordonnées, le phénomène endothermique vers le bas et exothermique vers le haut]. *A priori*, on pouvait s'attendre à ce que cette décomposition se fasse avec formation d'un niobate anhydre cristallisant sous la forme pseudo-cubique de type perovskite, comme le métaniobate de potassium $KNbO_3$ (4), mais il n'en est rien. Les distances réticulaires calculées à partir des premières raies du diagramme de poudre Debye-Scherrer sont données dans le tableau III.

TABLEAU III.

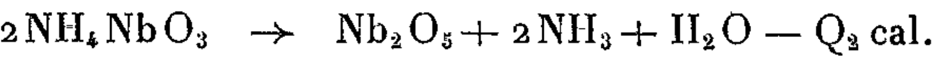
NH_4NbO_3, H_2O.

d	11,60	10,27	8,49	8,10	8,03
I	F	F	TF	TF	TF
d	7,10	6,75	5,98	5,38	4,67
I	F	m	m	m	m

NH_4NbO_3.

d	7,40	5,26	4,40	4,24	3,79	3,64	3,35
I	TF	F	F	F	m	F	TF
d	3,27	3,13	3,08	2,98	2,88	2,78	2,66
I	TF	m	m	m	m	m	m

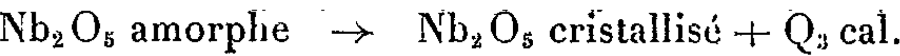
A partir de 130°C, le métaniobate d'ammonium anhydre se décompose à son tour suivant la réaction



$$2NH_4NbO_3 \rightarrow Nb_2O_5 + 2NH_3 + H_2O - Q_2 \text{ cal.}$$

Cette décomposition est également endothermique.

A 550°C, on constate l'apparition d'un effet exothermique qui résulte de la transformation de l'hémipentoxyde de niobium amorphe en hémipentoxyde cristallisé : variété T, de Brauer (5) :

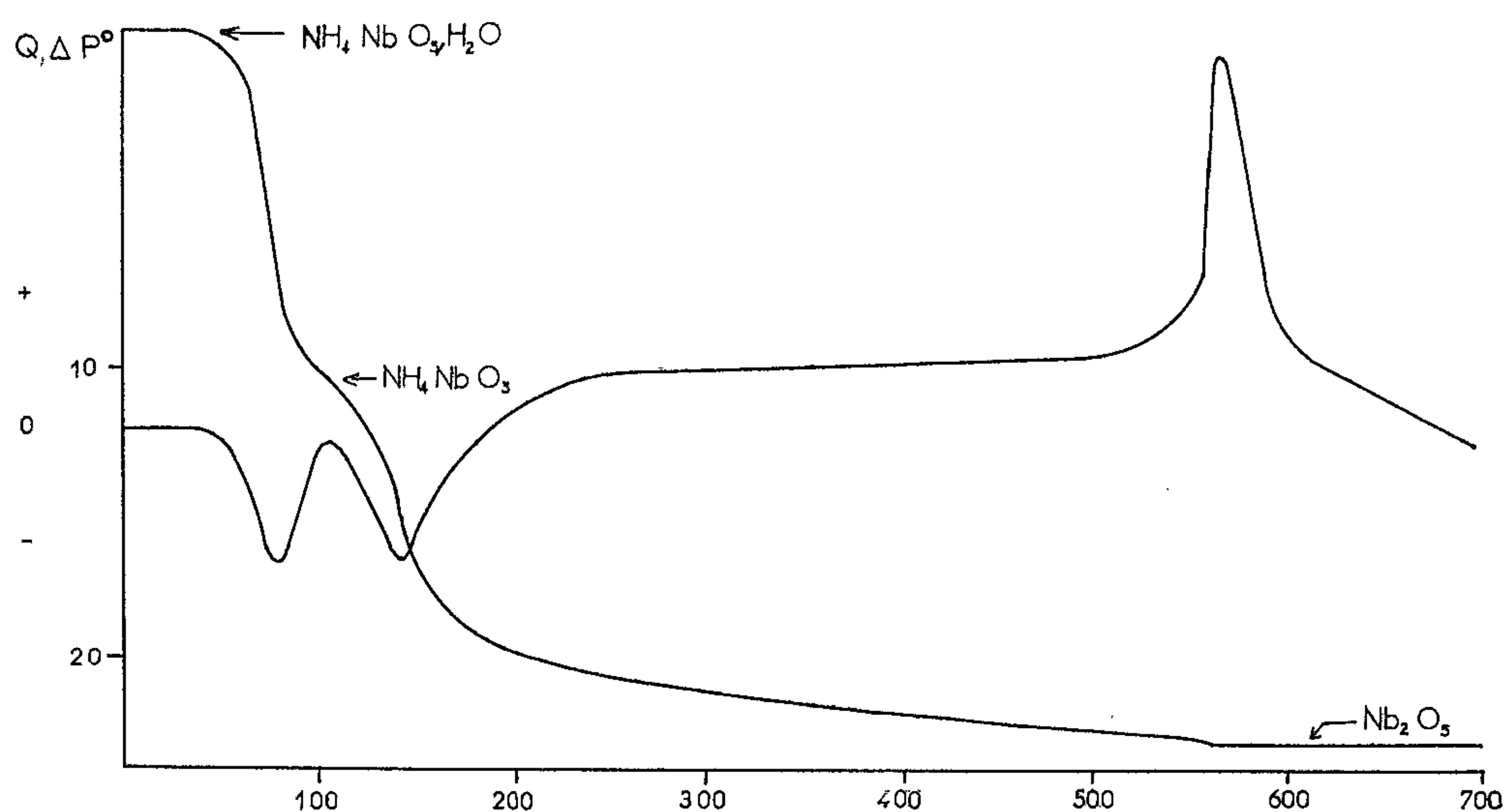


$$Nb_2O_5 \text{ amorphe} \rightarrow Nb_2O_5 \text{ cristallisé} + Q_3 \text{ cal.}$$

Les clichés de poudre de Debye-Scherrer des deux niobates possèdent de nombreuses raies; les systèmes cristallins ne sont donc pas simples. L'étude au microscope polarisant a été faite sur le métaniobate hydraté (le métaniobate anhydre étant préparé seulement à l'état de poudre).

L'extinction est oblique par rapport à l'axe des aiguilles. Une étude qualitative montre que les cristaux sont piézoélectriques. Ces cristaux appartiennent donc à la mériédrie; une étude de la ferroélectricité serait intéressante, malgré la température de décomposition à 40°.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés de 4 000 à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrographe « Beckman IR 9 »; les échantillons ont été dilués dans la paraffine et l'hexachlorobutadiène. Les spectres obtenus sont très voisins et ne permettent pas de distinguer le niobate monohydraté du niobate anhydre car les bandes dues aux vibrations de l'eau et de l'ion



ammonium forment un ensemble de 3 700 à 2 800 cm^{-1}. La bande de vibration du type F_2 de l'ion ammonium à 1400 cm^{-1} montre la cessation de la dégénérescence de niveau vibrationnel en trois sous-niveaux 1400, 1440 et 1470 cm^{-1}. On observe deux autres bandes à 1925 et 2175 cm^{-1}, quatre bandes caractéristiques à 543, 700, 850 et 440 cm^{-1}; celles-ci sont analogues à celles que nous avions trouvées dans l'hexaniobate octopotassique hydraté $K_8(Nb_6O_{19})$, $9H_2O$ [6] : 530, 670, 849 et 440 cm^{-1}. Les travaux en cours montrent que ces bandes se retrouvent dans tous les niobates de potassium.

Une étude du système $(NH_4)_2O—Nb_2O_5—H_2O$, en cours, permet de déterminer les domaines d'existence de ces deux sels.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) M. C. Marignac, *Ann. Chim.*, 4, 1866, p. 8.
(2) W. Biltz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 281.
(3) R. Rohmer et J. Guerchais, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1961, p. 324.
(4) L. Quill, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 208, 1932, p. 257.
(5) G. Brauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 1.
(6) J.-E. Guerchais, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Strasbourg, 1961.

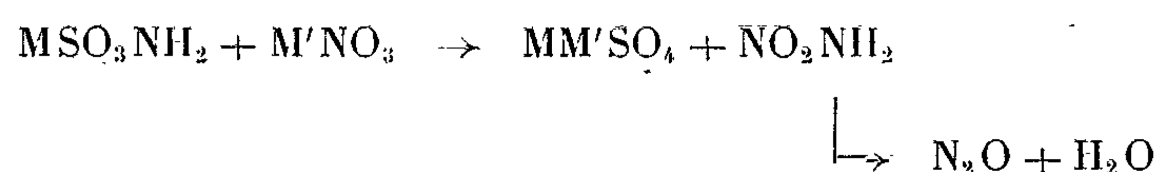
(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le pyrosulfate de baryum* BaS_2O_7. Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pyrosulfate de baryum BaS_2O_7 a été obtenu à partir de quatre réactions différentes. Il est stable thermiquement jusque vers 160-170°. Au-delà, il se décompose en $BaSO_4$ en libérant 1 SO_3. Le diagramme de poudre peut s'interpréter en admettant que l'un des paramètres (*a*) prend une valeur double de celle déterminée pour $BaSO_4$.

Si les données bibliographiques sont assez nombreuses sur les composés du type $x SO_3, y BaO, z H_2O$ il n'existe à notre connaissance que deux travaux respectivement de 1871 et 1884 qui mentionnent l'existence d'un pyrosulfate de baryum. Ils ne donnent d'ailleurs que fort peu de renseignements sur ce composé.

Or, si l'on considère la réaction générale



$$MSO_3NH_2 + M'NO_3 \rightarrow MM'SO_4 + NO_2NH_2 \;\; (\rightarrow N_2O + H_2O)$$

étudiée par J. Heubel et C. Canis [1], on peut s'attendre en principe, à la formation d'un sulfate acide de baryum en utilisant le couple nitrate de baryum-acide amidosulfonique. Mais si pour presque tous les couples étudiés la perte de poids correspond, aux erreurs expérimentales près, à 62 mg par milliéquivalent de nitrate soit $(1 N_2O + 1 H_2O).10^{-3}$, cette perte atteint d'après ces auteurs une valeur voisine de 71 mg dans le cas du baryum.

Nous avons repris systématiquement ces essais et confirmé ce point. *A priori* on peut donc imaginer la réaction qui se produit vers 140° comme étant



$$(1) \qquad Ba(NO_3)_2 + 2 HSO_3NH_2 \rightarrow 2 N_2O + 3 H_2O + BaS_2O_7.$$

La perte théorique prévue est alors de 71 mg par 10^{-3} équiv. de nitrate. Sur une quinzaine d'essais cette perte varie entre 69,5 et 72 mg.

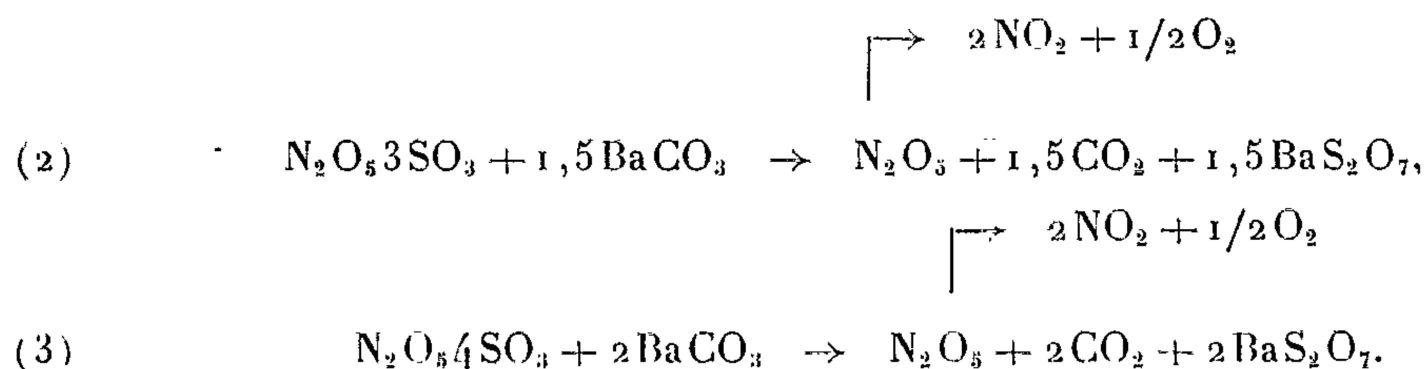
L'analyse du résidu portant sur Ba^{++}, SO_4^{--}, H^+, et le bilan pondéral confirment cette hypothèse (tableau I).

Par ailleurs nous avons étudié la réaction du carbonate de baryum avec deux polysulfates de nitryle $N_2O_5 3 SO_3$ et $N_2O_5 4 SO_3$. Dans les deux cas elle débute en dessous de 75°. Avec des quantités de $BaCO_3$ calculées pour avoir 1,5 moles par $N_2O_5 3 SO_3$ et 2 moles par $N_2O_5 4 SO_3$, on observe la formation d'une phase gaz, colorée en brun. La perte de poids initiale correspond à $1 N_2O_5$ plus 1,5 et $2 CO_2$ respectivement.

Après cette perte il ne reste plus que des traces d'azote dans le résidu. L'absence en fin de réaction de dégagement de CO_2 avec HCl montre que

la totalité de $BaCO_3$ a réagi. Le résidu correspond à la formule BaS_2O_7 (tableau I).

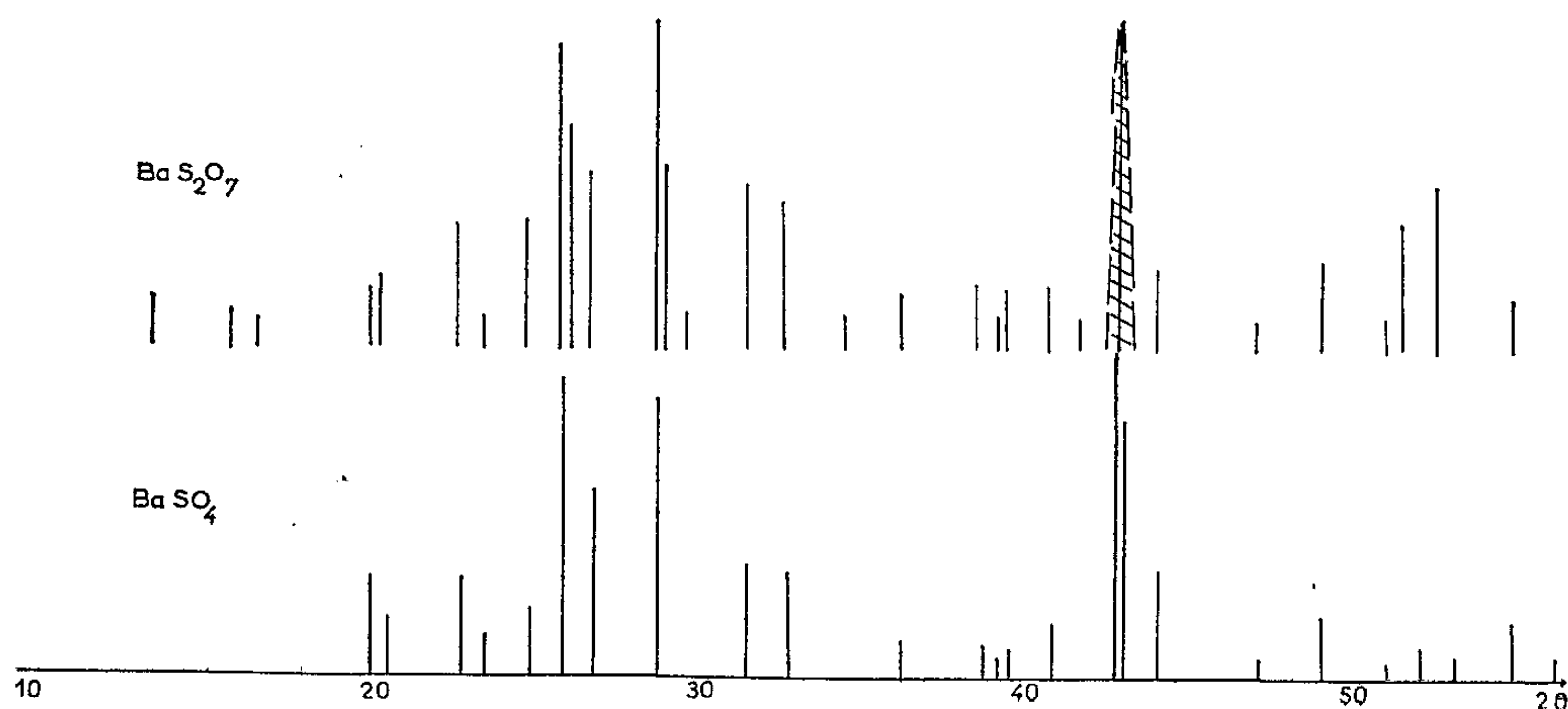
Il semble donc que nous puissions écrire ces réactions comme suit :



$$(2) \quad N_2O_5\,3SO_3 + 1{,}5\,BaCO_3 \rightarrow N_2O_5 + 1{,}5\,CO_2 + 1{,}5\,BaS_2O_7, \quad N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2\,O_2$$

$$(3) \quad N_2O_5\,4SO_3 + 2\,BaCO_3 \rightarrow N_2O_5 + 2\,CO_2 + 2\,BaS_2O_7, \quad N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2\,O_2$$

Enfin, nous avons condensé SO_3 anhydre liquide sur $BaSO_4$, ainsi que l'avaient fait Schultz-Sellack ([2]) en 1871 et Schulze ([3]) en 1884. Nous obtenons directement après élimination sous N_2 à 100° de l'excès de SO_3, un composé dont le dosage correspond encore à la formule BaS_2O_7 (tableau I).



On a donc



$$(4) \quad BaSO_4 + SO_3 \rightarrow BaS_2O_7.$$

TABLEAU I.

Type de réaction.	Échantillon (mg).	$BaSO_4$ (mmoles).	SO_3 (mmoles).	H^+ (mmoles)	Masse calculée (mg).
1	369	1,2	1,15	2,3	372
3	314	1,02	1,02	2,05	320
4	626	1,99	1,995	4,0	622,5

La décomposition thermique du pyrosulfate pour une montée de température de 150°/h commence vers 160-170°. Elle se fait avec une perte de 80 mg/at. $Ba \times 10^{-3}$ correspondant à la transformation



$$BaS_2O_7 \rightarrow SO_3 + BaSO_4$$

qui se termine vers 300°. Le résidu est alors totalement insoluble.

Il est assez remarquable que le pyrosulfate issu de la réaction (1) à 140° est plus table thermiquement et présente un cliché de diffraction plus net que les échantillons des réactions (2), (3) et (4) ($t \leq 100°$). La décomposition débute dans ce cas vers 190° et se termine aux alentours de 370-400°.

Le cliché de poudre de BaS_2O_7, assez analogue à celui du sulfate, s'en distingue cependant par des rapports d'intensité différents et un certain nombre de raies faibles supplémentaires (*fig.* 1).

Il peut s'expliquer en admettant que le paramètre $a = 8,85$ Å de la maille de $BaSO_4$ est doublé. L'indexation des raies a été possible avec cette hypothèse [4].

Il peut paraître surprenant que le passage du sulfate au pyrosulfate n'entraîne qu'un doublement de la maille. Mais S^{6+} ayant un rayon très faible les seuls ions volumineux seront O^{--} et Ba^{++} de rayons très voisins et plus de quatre fois supérieurs à celui de S^{6+}. En désignant O^{--} et Ba^{++} par X on aurait dans la maille de sulfate à 4 $BaSO_4$ un arrangement compact de 20 X. Dans la maille double on aurait 40 X soit 35 O^{--} et 5 Ba^{2+}. Il y aurait donc simplement modification de la répartition des Ba^{2+} et O^{--}. Cette hypothèse se vérifie par la mesure des densités qui sont : $d_{1\,BaSO_4} = 4,45$; $d_{2\,BaS_2O_7} = 3,75$ soit un rapport $d_1/d_2 = 1,187$ au lieu de 1,1916 théorique suivant l'hypothèse précédente.

L'accord nous paraît satisfaisant, compte tenu du léger trouble qui apparaît dans le benzène utilisé pour la mesure de densité. Il faut ajouter que ce trouble n'introduit pas de variation décelable sur la densité du benzène (inférieure à 0,2 %) et qu'après 24 h de contact le pyrosulfate répond à la formule $BaSO_4$; 0,985 SO_3.

(*) Séance du 29 juin 1964.

[1] J. Heubel et C. Canis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 708.
[2] Schultz-Sellack, *Ber.*, 4, 1871, p. 111.
[3] Schulze, *Ber.*, 17, 1884, p. 2707.
[4] Suggérée par M. le Professeur Marion.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale, 103, rue B.-Delespaul, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, des dinitrobenzènes.* Note (*) de MM. ANDRÉ TALLEC et DANIEL PELTIER, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthode de réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, des dérivés mononitrés du benzène, en milieu acide et sur cathode de mercure ([1]), peut être étendue aux dérivés dinitrés.

Les conditions opératoires — température, électrolyte-support, potentiel de cathode — permettant l'obtention des différents stades d'hydrogénation successifs sont déterminés par une étude coulométrique préalable.

L'ortho, le méta et le paradinitrobenzène nous ont conduits aux résultats suivants :

1. RÉDUCTION DE L'ORTHODINITROBENZÈNE. — *a. En orthonitrophénylhydroxylamine :* L'électrolyte support est un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique normal et d'éthanol; la température est de 20°C; le potentiel de la cathode de mercure par rapport à l'électrode de référence (E. C. S.) est maintenu à — 120 mV. L'orthonitrophénylhydroxylamine a été caractérisée par son dérivé azoxy : le dinitro-2.2′ azoxybenzène, F 175° ([2]).

b. En orthophénylènediamine : H_2SO_4 2 N et éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV. Cette diamine a été caractérisée par son dérivé dibenzoylé, F 306° ([3]).

2. RÉDUCTION DU MÉTADINITROBENZÈNE. — *a. En métanitrophénylhydroxylamine :* H_2SO_4N et éthanol (1-1); 20°C, E (E. C. S.) = — 80 mV. Cette hydroxylamine a été caractérisée à l'état libre, F 118°C ([4]).

b. En métaphénylènediamine : H_2SO_4 2 N et éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 900 mV. Cette diamine a été caractérisée par son dérivé dibenzoylé, F 240°C ([5]).

c. En nitro-2 amino-4 phénol : H_2SO_4 10 N et éthanol (1-1); 80°C, E (E. C. S.) = + 80 mV. Le nitro-2 amino-4 phénol a été caractérisé par son dérivé O—N dibenzoylé, inconnu à ce jour, qui fond à 240°C après recristallisation dans l'acide acétique.

d. En diamino-2.4 phénol : H_2SO_4 10 N; 80°C; E (E. C. S.) = — 150 mV. Ce composé a été caractérisé par son dérivé tribenzoylé, F 244°C ([6]).

Le fait qu'on n'obtienne pas de dihydroxy-1.5 diamino-2.4 benzène semble indiquer que, dans les conditions actuelles, la transposition de l'hydroxylamine est plus rapide que la réduction du groupement NO_2.

e. L'étude coulométrique [H_2SO_4 N et éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV] montre également l'existence d'un stade d'hydrogénation correspondant à 8 électrons. Mais le métadihydroxylaminobenzène qui se forme est trop instable et n'a pu être caractérisé.

3. Réduction du paradinitrobenzène. — *a. En paranitrophénylhydroxylamine :* H_2SO_4 N et éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 80 mV. Cette hydroxylamine a été caractérisée par son dérivé azoxy : le dinitro-4.4′ azoxybenzène fond à 194°C ([2]).

b. En paraphénylènediamine : H_2SO_4 2 N et éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV. La paraphénylénediamine a été caractérisée par son dibenzilidène, F 140°C ([7]).

La méthode utilisée ne permet pas d'obtenir d'autres stades de réduction :

— les nitranilines, et par suite les aminohydroxylamines ou leurs produits de transposition, ne peuvent pas se former car le potentiel de réduction du groupement NO_2 d'une nitrophénylhydroxylamine est supérieur à celui du groupement NHOH,

— non seulement la paranitrophénylhydroxylamine mais encore son homologue ortho ne subissent pas la transposition de Gattermann; la présence d'un groupement NO_2 en para et même en ortho du groupement NHOH s'oppose à cette transposition. La réduction à chaud, en milieu acide concentré, des ortho et paradinitrobenzènes conduit directement aux phénylènediamines correspondantes;

— enfin, la présence, en ortho ou en para d'un groupement NO_2, d'un radical OH, NHOH ou NH_2 provoque une réduction directe à 6 électrons ([7]) et rend impossible l'obtention de la phénylhydroxylamine correspondante et de ses produits de transposition.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Le Guyader et Peltier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
(2) Bamberger et Hubner, *Ber.*, 36, 1903, p. 3801.
(3) Gerngross, *Ber.*, 46, 1913, p. 1923.
(4) Brand, *Ber.*, 38, 1905, p. 4010.
(5) Ruhemann, *Ber.*, 14, 1881, p. 2652.
(6) Meldola et Hollely, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 931.
(7) Le Guyader, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4182.

(*Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'isosakuranine.* Note (*) de
M. HENRI PACHÉCO, Mme ANNIE GROUILLER et M. ASGAR HOURFAR,
présentée par M. Marcel Delépine.

L'isosakuranine (II) a été obtenue par cyclisation du diglucoside de chalcone (III) en milieu acide dilué. L'isosakuranine dont la synthèse était déjà décrite (1) est, en réalité, le diglucoside-5.7 de l'isosakuranétine (IV).

En chauffant dans une solution aqueuse d'acétate de sodium un produit qu'ils estimaient être la dihydroxy-2'.6' méthoxy-4-β-D glucosyloxy-4'-chalcone (I), Zemplen, Bognar et Mester croyaient avoir obtenu la β-D-glucosyl-7-isosakuranétine (II), mais ils n'ont pas prouvé sa structure et ont indiqué, comme seules caractéristiques, le point de fusion et le pouvoir rotatoire (1). Postérieurement, Hasegawa a isolé d'un Prunus l'isosakuranine et montré, par des arguments sûrs, qu'il s'agissait de la β-D-glucosyl-7-isosakuranétine (II) (2). Puis, Shimokoryama obtint aussi l'isosakuranine par hydrolyse partielle de la poncirine (3). Les auteurs japonais pensaient que les produits naturels étaient identiques au produit synthétique et ont attribué les différences observées dans les points de fusion et les pouvoirs rotatoires à la racémisation de la flavanone synthétique. Cependant, au cours d'une étude sur la conversion chimique des glucosides-7-flavanones en glucosides-7-flavonols [(4), (5)], nous avons été amenés à préparer de l'isosakuranine synthétique, en suivant la technique de Zemplen (1). Plusieurs préparations ont donné un produit qui, à l'état brut, fond vers 210-220° et, après trois cristallisations, dans l'alcool à 264° (litt. 214°). En se basant sur le pouvoir rotatoire dans la pyridine, il paraît certain que notre produit correspond à celui de Zemplen : trouvé, $[\alpha]_D^{25} - 73°,5$; litt. $[\alpha]_D^{25} - 73°,4$.

Cette prétendue isosakuranine a montré un certain nombre d'anomalies :

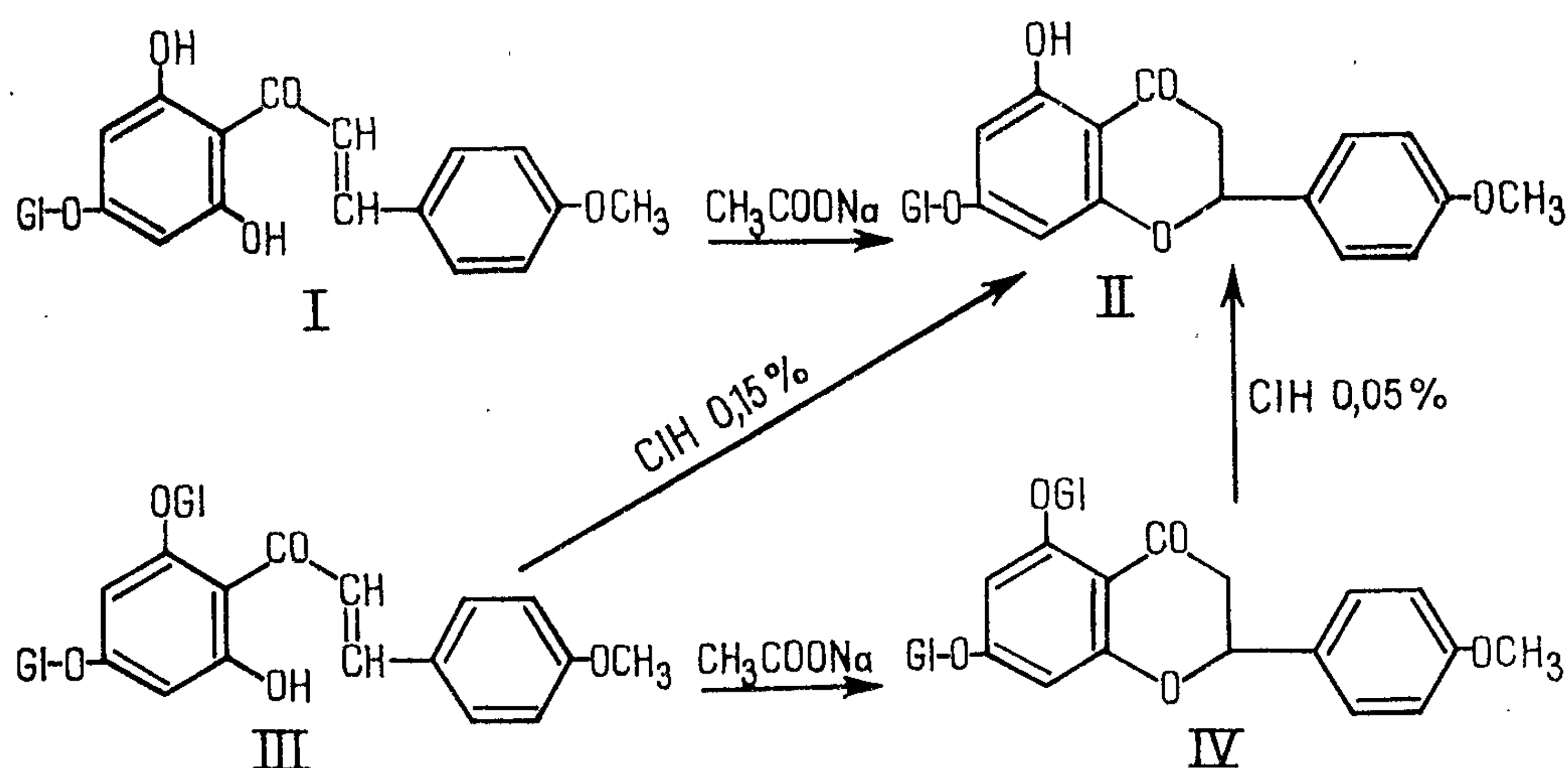
1° Contrairement aux autres glucosides-7-flavanones, elle ne conduit pas au glucoside-7-flavonol correspondant (muménine).

2° Elle ne donne pas de coloration violette (Cl_3Fe) ou rouge (Mg + ClH).

3° Son spectre ultraviolet (alcool) est caractérisé par un maximum à 280 mμ ($\log \varepsilon = 4,04$) [isosakuranine naturelle (2) un maximum à 284 mμ, $\log \varepsilon = 4,23$].

4° Contrairement aux flavanones et aux glucosides de flavanones dont l'oxhydrile en 5 est libre, le maximum d'absorption de son spectre dans l'alcool n'est pas décalé vers les grandes longueurs d'ondes en présence de Cl_3Al; l'acétate de sodium n'exerce pas non plus d'effet bathochrome; ce comportement spectral laissait supposer que les oxhydriles en 5 et 7 sont bloqués (6). Plusieurs arguments ont montré qu'ils le sont par deux restes glucosyles (IV). L'analyse élémentaire s'accorde avec la formule brute $C_{28}H_{34}O_{15}, H_2O$ comportant deux restes glucosyles; calculé %,

C 53,50; H 5,73; trouvé %, C 53,82, 53,32 et 53,28; H 5,85, 6,06 et 5,82. L'hydrolyse douce (ClH à 0,05 %; ébullition : 2 h) conduit à l'isosakuranine, l'hydrolyse complète (ClH à 5 %; ébullition : 2 h) à l'isosakuranétine.



Comme un phénomène de transglucosylation au cours de la conversion du glucoside de chalcone (I) en (IV) paraissait invraisemblable, il fallait admettre que le glucoside de chalcone, dont aucune caractéristique, hormis le point de fusion, n'était mentionnée, est en réalité le diglucoside-2'-4' (III). L'analyse élémentaire du produit préparé selon (¹) et le dosage du glucose après hydrolyse confirme ce point de vue. $C_{28}H_{34}O_{15}$, calculé %, C 55,08; H 5,57; trouvé %, C 55,21; H 5,51 [spectre ultraviolet (alcool) un maximum à 368 mμ].

Ce diglucoside de chalcone (500 mg), chauffé pendant 3 h dans une solution bouillante (90 ml) de ClH à 0,15 %, donne un produit qui, après deux cristallisations dans l'alcool à 50 % et une cristallisation dans l'acétone, s'avère identique à l'isosakuranine naturelle (²) : mêmes réactions colorées, spectres ultraviolet et infrarouge (KBr) superposables. Analyse élémentaire : $C_{22}H_{24}O_{10}$, calculé %, C 58,92; H 5,35; trouvé %, C 59,01; H 5,48.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(¹) G. Zemplen, R. Bognar et L. Mester, *Ber.*, 75, 1942, p. 1432.
(²) M. Hasegawa et T. Shirato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3557. Échantillon d'isosakuranine donné par le Professeur M. Hasegawa.
(³) M. Shimokoriyama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, nº 3, 1957, p. 4199.
(⁴) H. Pachéco et Mlle A. Grouiller, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3432.
(⁵) H. Pachéco et Mlle A. Grouiller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4927.
(⁶) H. L. Hergert et O. Goldschmid, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 700.

*(Service de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des cétones alléniques conjuguées en synthèse diénique.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les cétones alléniques du type R—CO—CH=C=CH_2 s'additionnent en 1-4 aux diènes conjugués tels que le diméthyl-2.3 butadiène-1.3, le cyclopentadiène ou le furanne pour donner respectivement des dérivés du cyclohexène (I), du méthylène-2 bicyclo-(2.2.1) heptène-5 (II), du méthylène-2 époxy-1.4 cyclohexène-5 (III *a*) ou du méthyl-2 époxy-1.4 cyclohexadiène-2.5 (III *b*). Les rendements sont excellents.

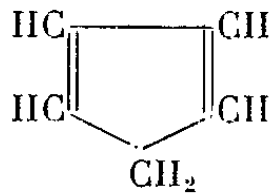
Alors que les cycloadditions-1.2 d'allènes activés sont classiques ([1]) on ne connaît que peu d'exemples de synthèses diéniques basées sur l'utilisation de dérivés alléniques comme réactifs diénophiles ([2]).

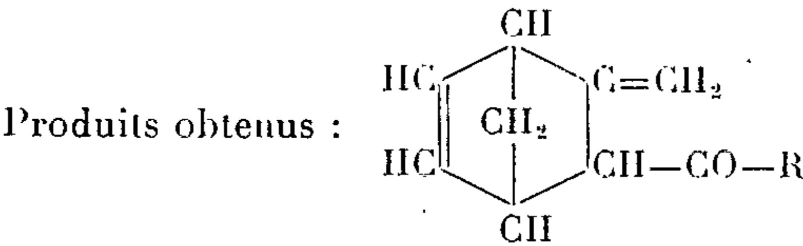
Du fait de la présence du groupement activant R—CO— directement lié à l'enchaînement allénique, les cétones α-alléniques R—CO—CH=C=CH_2 récemment décrites par l'un de nous ([3]) devraient, au même titre que les dérivés carbonylés α, β-éthyléniques, jouer le rôle de philodiènes lorsqu'on les oppose à des diènes conjugués.

TABLEAU I. — *Diène conjugué : Diméthyl-2.3 butadiène-1.3* $H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$

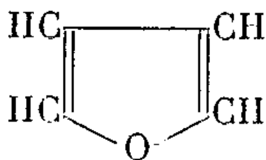
Produits obtenus : cyclohexène : H_3C—C=C—CH_3 (positions 1,2), CH_2, C=CH_2, CH—C(=O)—R, CH_2

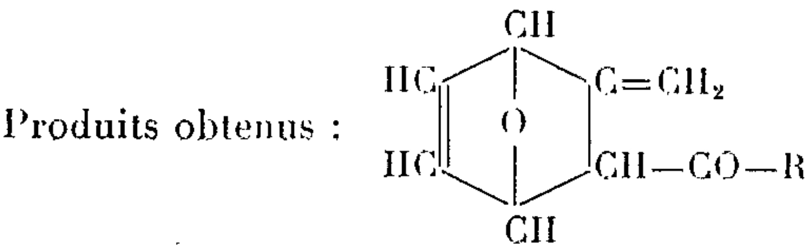
R	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.
Rdt (%)	83	80	85
É (°C)	41,5 (0,1 mm)	46 (0,1 mm)	43 (0,1 mm)
n_D	1,4894 (19°C)	1,4831 (21°C)	1,4833 (20°C)
d_4	0,9348 (19°C)	0,9198 (21°C)	0,9207 (20°C)
RM_D exp.	54,90	59,83	59,58
RM_D calc.	54,49	59,11	59,11
Spectres d'absorption infrarouge (cm^{-1}). ν(H—C=)	3076	3080	3080
ν(>C=C<)	1650	1650	1645
γ(>C=CH_2)	896	895	890
ν(>C=O)	1715	1715	1712
Spectres d'absorption ultraviolette (Solvant : éthanol absolu) : λ_{max} (mμ)	207	208	208

TABLEAU II. — *Diène conjugué : Cyclopentadiène* 

Produits obtenus : 

R	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.
Rdt (%)	95	95	94
É (°C)	50 (0,8 mm)	60 (0,9 mm)	54 (0,7 mm)
n_D	1,5018 (19°C)	1,4959 (21°C)	1,4933 (21°C)
d_4	0,9956 (19°C)	0,9769 (21°C)	0,9707 (21°C)
RM_D exp	48,01	52,45	52,71
RM_D calc	47,67	52,29	52,29
Spectres d'absorption infrarouge (cm^{-1}). ν(H—C=)	3060	3060	3060
ν(>C=C<)	1650	1655	1655
γ(>C=CH_2)	880-900	880	878-900
γ[—CH=CH— (*cis*)]	740	735	738
ν(>C=O)	1708	1710	1708
Spectres d'absorption ultraviolette (Solvant : éthanol absolu) λ_{max} (mμ)	208	209	208
ε_{max}	7100	7000	7250
λ_{max} (mμ)	285	287	293
ε_{max}	46	52	59

TABLEAU III *a*. — *Diène conjugué : Furanne* 

Produits obtenus : 

R	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.
Rdt (%)	64	61	64
É (°C)	72 (1 mm)	78 (0,8 mm)	74 (0,8 mm)
n_D	1,5035 (21°C)	1,4959 (23°C)	1,4954 (20°C)
d_4	1,0770 (21°C)	1,0530 (23°C)	1,0528 (20°C)
RM_D exp	45,11	49,39	49,33
RM_D calc	44,70	49,32	49,32

		C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.
Spectres d'absorption infrarouge (cm^{-1}).	ν (H—C=)	3 080	3 080	3 080
	ν (>C=C<)	1 660	1 660	1 660
	γ (>C=CH_2)	900	895	898
	γ [—CH=CH— (*cis*)]	731	730	730
	ν (>C=O)	1700-1715	1700-1716	1700-1715
	ν (C—O—C)	1 140	1 150	1 125
Spectres d'absorption ultraviolette (Solvant : éthanol absolu).	λ_{max} (mμ)	207	210	210
	ε_{max}	6 400	6 300	6 100
	λ_{max} (mμ)	267	267	266
	ε_{max}	400	460	340
	λ_{max} (mμ)	315	311	306

Ces cétones ($R=C_2H_5$, n-C_3H_7, i-C_3H_6) ont été traitées respectivement par le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 et par deux diènes cisoïdes particulièrement réactifs : le cyclopentadiène et le furanne. Avec le cyclopentadiène, la condensation est pratiquement instantanée. Avec le furanne et le diméthyl-2.3 butadiène-1.3 un chauffage modéré est nécessaire. Les rendements sont excellents dans tous les cas examinés.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les quatre tableaux.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) J. D. Roberts et C. M. Sharts, *Organic Reactions*, 12, p. 43.

(2) W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 110-111.

(3) M. Bertrand, *Thèse de doctorat*, Marseille, 1959.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. II,*
Département de Chimie organique, Faculté des Sciences de Marseille.)

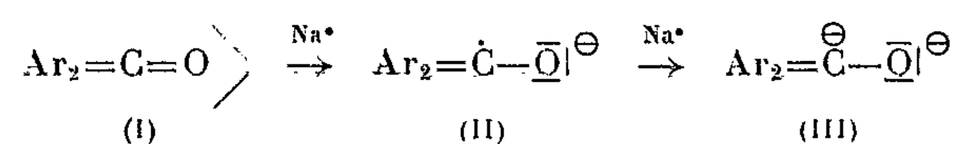
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction-alcoylation des cétones aromatiques.*
Note (*) de MM. **Marcel Miocque** et **Claude Fauran**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de cétones de type aromatique par un métal alcalin dans l'ammoniac liquide engendre des carbanions qu'il est possible d'alcoyler au carbone pour obtenir des carbinols du type $Ar_2=C(OH)—R$. Les composés décrits ici dérivent du fluorène ou des phénylpyridylméthanes.

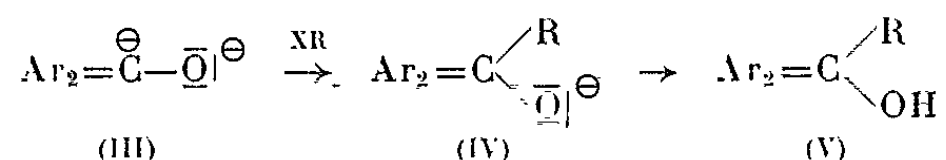
La réduction par les métaux alcalins aussi bien que l'alcoylation des carbanions font partie des techniques couramment mises en œuvre en solvant ammoniac liquide ([1]).

Ces deux méthodes sont généralement exploitées séparément. Pourtant, on admet que dans certaines conditions, le processus de réduction forme transitoirement un carbanion, qu'il est parfois possible de faire réagir avec un halogénure d'alcoyle. On réalise ainsi une réduction alcoylante bloquant deux stades réactionnels en un seul.

La présente Note est consacrée à l'application de cette réaction aux cétones Ar-CO-Ar (Ar étant un noyau benzénique ou présentant le caractère aromatique, les deux noyaux Ar pouvant être libres, ou réunis comme dans l'exemple A). Celles-ci sont réduites dans l'ammoniac liquide par deux atomes de métal alcalin :



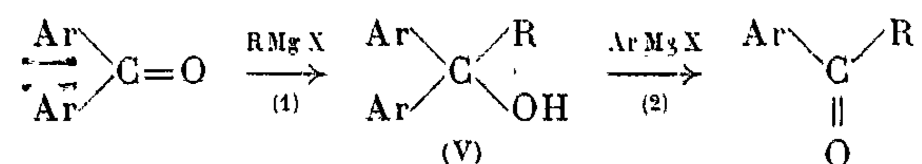
Le dianion formé peut en principe être alcoylé au carbone ou à l'oxygène; toutefois les premières expériences conduites dans ce domaine [([2]), ([3])] ont amené leurs auteurs à conclure à une C-alcoylation exclusive,



livrant des alcools et non des éthers-oxydes.

En dehors de la synthèse de quelque termes, il ne semble pas que ce travail ait fait l'objet d'applications préparatives suivies, et nous en avons repris l'étude en vue d'accéder à une série de carbinols appartenant aux quatre types définis ci-dessous et dont les principaux représentants figurent dans le tableau I.

Certains termes étaient déjà connus. Ils avaient été obtenus le plus souvent par des condensations magnésiennes de type (1) ou (2) :



et parfois, lorsque ces synthèses n'étaient pas possibles [cas des amines β-chlorées ([8])], par des procédés moins directs, mettant en jeu plusieurs stades [([4]), ([7])].

TABLEAU I.

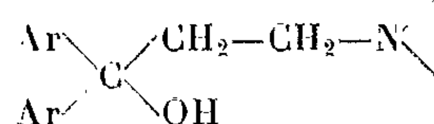
(A) (B) (C) (D)

Série.	R.	Formule brute.	Rdt (%).	F (solvant de recrist.) (°C).	Réf.
A.	$CH_2-CH_2-N{=}(CH_3)_2$........	$C_{17}H_{19}NO$	95	110 (acétone)	–
	$CH_2-CH_2-N{=}(C_2H_5)_2$.......	$C_{19}H_{23}NO$	75	114 »	–
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle$........	$C_{20}H_{23}NO$	78	137 »	([4])
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle O$.......	$C_{19}H_{21}NO_2$	95	138 »	([4])
	$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$....	$C_{18}H_{21}NO$	85	103 (acétate d'éthyle)	([5])
	$(CH_2)_3CH_3$..................	$C_{17}H_{18}O$	75	131 »	([6])
B.	$CH_2-CH_2-N{=}(CH_3)_2$........	$C_{16}H_{20}N_2O$	80	101 (hexane)	([7])
	$CH_2-CH_2-N{=}(C_2H_5)_2$.......	$C_{18}H_{24}N_2O$	72	60 »	»
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle$........	$C_{19}H_{24}N_2O$	65	90 »	»
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle O$.......	$C_{18}H_{22}N_2O_2$	70	93 (heptane)	–
	$CH_2-CH_2-CH_2-N{=}(CH_3)_2$...	$C_{17}H_{22}N_2O$	78	114 (acétate d'éthyle)	–
C.	$CH_2-CH_2-N{=}(C_2H_5)_2$.......	$C_{18}H_{24}N_2O$	60	63 (hexane)	–
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle$........	$C_{19}H_{24}N_2O$	75	90 (heptane)	([4])
	$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$....	$C_{17}H_{22}N_2O$	85	79 »	–
	$(CH_2)_3-CH_3$, HCl............	$C_{16}H_{20}ClNO$	35	137 (isopropanol)	–
D.	$CH_2-CH_2-N{=}(CH_3)_2$........	$C_{16}H_{20}N_2O$	76	155 (acétate d'éthyle)	–
	$CH_2-CH_2-N{=}(C_2H_5)_2$.......	$C_{18}H_{24}N_2O$	91	66 (heptane)	–
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle$........	$C_{19}H_{24}N_2O$	90	89 »	–
	$CH_2-CH_2-N\langle\quad\rangle O$.......	$C_{18}H_{22}N_2O_2$	73	114 (oxyde de butyle)	–
	$CH_2-CH_2-CH_2-N{=}(CH_3)_2$...	$C_{17}H_{22}N_2O$	74	61 (heptane)	–
	$(CH_2)_3-CH_3$................	$C_{16}H_{19}NO$	98	110 »	–

Nous avons constaté que nos rendements étaient généralement supérieurs à ceux mentionnés dans la bibliographie. De plus, la confrontation des points de fusion nous a confirmé l'identité de structure de composés obtenus par des voies différentes. Nous avons en outre vérifié cette structure par l'examen des spectres infrarouges qui présentent une fréquence OH (3 370 cm^{-1}) et dans lesquels on n'observe jamais la fréquence éther-oxyde vers 1100 cm^{-1}.

Au total, nous avons étendu à la synthèse d'une vingtaine de composés un procédé jusqu'alors peu connu, dont l'avantage réside dans la rapidité

et la simplicité opératoires, les rendements élevés qu'il autorise, et le fait que les composés ainsi obtenus sont très facilement purifiés. Ces avantages semblent particulièrement appréciables dans la série des aminoalcools de type



dont l'accès est malaisé par d'autres voies et qui paraissent, *a priori*, présenter un certain intérêt pharmacodynamique.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) H. SMITH, *Organic reactions in liquid ammonia*, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York, 1963.

(2) C. B. WOOSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1388.

(3) P. J. HAMRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 493.

(4) Farbenfabriken Bayer, Brevet allemand n° 1.029.380, 8 mai 1958 (*Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 17431 *e*).

(5) G. E. BONVICINO, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2383.

(6) Y. SPRINZAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2116.

(7) D. W. ADAMSON, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1039.

(8) J. SADET et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3105.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique des composés* $TCrO_4$ (T = *terre rare ou* Y). Note (*) de MM. **Georges Buisson**, **Félix Bertaut** et **Jean Mareschal**, transmise par M. Louis Néel.

Les composés $TCrO_4$ où T = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu ou Y, cristallisent dans le type zircone.

Dans cette Note, nous décrivons les propriétés cristallographiques d'une série de nouveaux composés $TCrO_4$. Ici, T est une terre rare trivalente, T = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu ou Y, tandis que Cr est à l'état pentavalent.

L'oxydation de Cr^{3+} et sa promotion à des états de valence supérieure en présence d'alcalins et d'alcalino-terreux est un phénomène connu, même en chimie du solide. Cela est prouvé par exemple par les études de Johnson [1] qui a réalisé la synthèse de $Ca_5(CrO_4)_3OH$ isostructural avec l'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$.

L'existence de phosphates [2], vanadates [3], arséniates [4] de terres rares et de Y appartenant à la famille des zircones ATO_4 (A = P, V, As) nous a incités à étudier la synthèse de $TCrO_4$. Nos premiers essais d'oxyder les composés $TCrO_3$ [pérovskites déformés, groupe P*bnm* [5]] en $TCrO_4$ à des températures supérieures à 900°C n'ont pas abouti. Finalement, la méthode simple qui consiste à décomposer le mélange des nitrates de Cr et de T en atmosphère oxydante (O_2) au-dessous de 650°C a permis de réaliser la synthèse. Les poudres sont assez bien cristallisées et leurs diagrammes de Debye-Scherrer sont caractéristiques du type zircone $ZrSiO_4$ [6]. Au-dessus de 650°C, la phase « zircone » se décompose en $TCrO_3$ « pérovskite ».

Les composés $TCrO_4$ cristallisent dans le groupe d'espace $I4_1/amd - (D_{4h}^{19})$.

T est en $4a$: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/4;

Cr en $4b$: 0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4;

O en 16 h : 0, u, v; 0, u, v; u, 0, v; $\bar{u}$, 0, $\bar{v}$; 0, $1/2+u$, $1/4-v$; 0, $1/2-u$, $1/4-v$; $\bar{u}$, 1/2, $1/4+v$; u, 1/2, $1/4+v$;

Cr a ici une coordination tétraédrique avec les paramètres provisoires $u \sim 0{,}182$ et $v \sim 0{,}332$ que nous préciserons ultérieurement par diffraction neutronique tandis que la terre rare (ou Y) possède un voisinage constitué de deux tétraèdres imbriqués d'atomes d'oxygène. La distance Cr-O est de 1,66 Å, celle de Y-O de 2,44 Å.

Un exemple d'identification d'un diagramme Debye-Scherrer de $YCrO_4$, enregistré à la radiation K_α du chrome est donné dans le tableau I. Le tableau II compare les facteurs de structure observés et calculés des premières raies, enregistrées à la radiation K_α du cuivre.

TABLEAU I.

Diagramme Debye-Scherrer, $YCrO_4$.
(Radiation K_α du chrome.)

h k l.	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$	h k l.	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$
1 0 1.........	0,0602	0,0594	4 1 1..........	0,4765	0,4741
2 0 0.........	0,1047	0,1037	4 2 0..........	0,5183	0,5182
2 1 1.........	0,1638	0,1630	0 0 4..........	0,5373	0,5365
1 1 2.........	0,1874	0,1860	3 3 2..........	0,6018	0,6006
2 2 0.........	0,2086	0,2072	2 0 4..........	0,6412	0,6403
2 0 2.........	0,2391	0,2378	5 0 1..........	0,6824	0,6813
3 0 1.........	0,2680	0,2668	2 2 4..........	0,7443	0,7438
1 0 3.........	0,3290	0,3278	5 1 2..........	0,8085	0,8079
3 2 1.........	0,3714	0,3702	4 4 0..........	0,8294	0,8292
3 1 2.........	0,3943	0,3933	6 0 0..........	0,9330	0,9328
4 0 0.........	0,4158	0,4146	5 0 4..........	0,9509	0,9512
2 1 3.........	0,4330	0,4314	2 1 5..........	0,9683	0,9680

TABLEAU II.

Facteurs de structures dans $YCrO_4$.
(Radiation K_α du cuivre.)

h k l.	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	h k l.	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
1 0 1............	2,48	2,36	3 0 1............	5,90	5,85
2 0 0............	16,73	17,00	1 0 3............	4,45	4,98
2 1 1............	0,1	0,61	3 2 1............	3,74	4,11
1 1 2............	12,49	12,72	3 1 2............	12,61	12,31
2 2 0............	8,89	8,75	4 0 0............	13	13,52
2 0 2............	4,48	4,31			

$R = 5\%$.

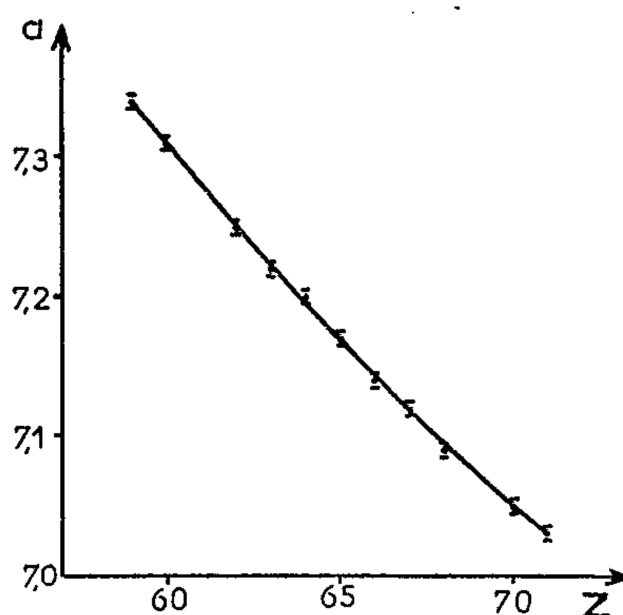
TABLEAU III.

Paramètres de $TCrO_4$.
T = terre rare ou Y.
Groupe d'espace $I4_1/amd$.

Composés.	a (Å).	c (Å).	V (Å³).	d (g/cm³).
$PrCrO_4$.................	$7,34_4$	$6,42_8$	346,69	4,92
$NdCrO_4$.................	$7,31_1$	$6,40_2$	342,19	5,05
$SmCrO_4$.................	$7,25_1$	$6,35_6$	334,18	5,30
$EuCrO_4$.................	$7,22_3$	$6,33_0$	330,25	5,39
$GdCrO_4$.................	$7,20_4$	$6,31_5$	327,73	5,53
$TbCrO_4$.................	$7,17_0$	$6,29_4$	323,57	5,65
$DyCrO_4$.................	$7,14_3$	$6,27_4$	320,11	5,78
$HoCrO_4$.................	$7,12_0$	$6,25_5$	317,09	5,89
$ErCrO_4$.................	$7,09_3$	$6,23_9$	313,89	5,99
$YbCrO_4$.................	$7,05_8$	$6,21_6$	309,65	6,20
$LuCrO_4$.................	$7,02_7$	$6,20_0$	306,15	6,32
$YCrO_4$.................	$7,11_2$	$6,25_1$	316,18	4,31

Les paramètres cristallographiques des composés $TCrO_4$ ainsi que leurs volumes de maille et densités sont résumés dans le tableau III. Notons que $LaCrO_4$ zircone n'existe pas (aux conditions de pression normales) et que nous n'avons pu préparer $CeCrO_4$ (alors que $CeVO_4$ existe) (3).

Le graphique illustre la variation du paramètre a en fonction du nombre atomique Z, variations caractéristiques de la contraction des lanthanides. Remarquable est la constance du rapport c/a qui diffère peu de 0,88 dans toute la série.



Paramètre a en angströms en fonction du nombre atomique Z.

La coordination tétraédrique de Cr exclut la possibilité d'un mélange de Cr^{6+} et de Cr^{3+}, ce dernier ayant toujours une coordinance 6 dans ses combinaisons oxydes. Nous assignons donc l'état Cr^{5+} à l'ion Cr dans les composés $TCrO_4$.

La comparaison des séries isomorphes TVO_4 (3) et $TCrO_4$ montre que Cr^{5+} et V^{5+} ont des rayons très voisins.

Des études magnétiques et par diffraction neutronique sont en cours pour détecter l'établissement éventuel d'un ordre magnétique, dû au seul électron d de Cr^{5+}, ou un comportement diamagnétique qui favoriserait une formule telle que $T^{3+}Cr^{6+}_{5/6}\,\square_{1/6}\,O_4^{2-}$ ($\square$ = lacune).

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) W. JOHNSON, *Min. Mag.*, 32, 1960, p. 408.

(2) L. VEGARD, *Phil. Mag.*, 4, 1927, p. 511 (YPO_4); A. DURIF-VARAMBON, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 285 (TPO_4 T = Dy, Er, Yb).

(3) W. O. MILLIGAN, L. M. WATT et H. H. RACHFORD, *J. Chem. Phys.*, U. S. A., 53, 1949, p. 227 (de Pr à Lu); A. DURIF-VARAMBON, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 471 ($CeVO_4$).

(4) A. DURIF-VARAMBON et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1636; A. DURIF-VARAMBON, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 285 $TAsO_4$ (T = Sm, Gd, Dy, Er, Yb).

(5) E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129; S. QUEZEL-AMBRUNAZ et J. MARESCHAL, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 86, 1963, p. 205.

(6) *Strukturberichte*, S. B. I., p. 345.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie des séries affleurant dans la vallée de la Kali Gandaki (Népal central).* Note (*) de MM. **Pierre Bordet**, **Daniel Krummenacher**, **René Mouterde** et **Marcel Rémy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

En automne 1963, quatre géologues se sont rendus au Népal pour étudier la vallée de la Kali Gandaki. Cette mission, organisée sous le patronnage de la Fédération française de la Montagne et du Club Alpin, était financée par le C. N. R. S. pour les participants français, par le Fond National pour le participant suisse.

L'objectif scientifique était de poursuivre le travail entrepris par l'un des auteurs (P. B.), qui en avait publié les résultats provisoires en 1961 [1]. Ce travail avait abouti à une synthèse géologique de l'Himalaya différant notablement de celle, devenue classique, de T. Hagen, mais elle reposait sur des bases trop réduites pour n'être autre chose qu'une hypothèse de travail. La vallée de la Kali Gandaki se prête bien à certaines vérifications, car elle traverse non seulement l'Himalaya népalais, mais encore une enclave népalaise dans l'arrière-pays tibétain, seule région où les séries nord-himalayennes fossilifères soient actuellement accessibles [T. Hagen, 1959, ([2])].

La coupe étudiée au cours de cette mission suit sensiblement le cours de la Kali Gandaki sur 150 km, depuis Butwal en bordure de la plaine du Gange, jusqu'à Tangbe, à 35 km au Nord des sommets de l'Annapurna (8 078 m) et du Dawlagiri (8 172 m). Les formations géologiques étudiées au Nord des dépôts quaternaires de la plaine du Gange peuvent être réparties en cinq ensembles :

1. Formation mio-pliocène de la mollasse des Siwaliks, constituant le flanc sud de la chaîne bordière (Mahabarat Lekh);
2. Formations du moyen pays népalais qui affleurent de la crête de la chaîne bordière jusqu'au pied des hauts sommets, soit sur une largeur de 80 km environ;
3. Écailles de Tatopani-Dana, larges de 10 km, chevauchant à 45° la série précédente;
4. Série tibétaine qui forme les hauts sommets et leur arrière-pays; elle chevauche à son tour les écailles;
5. Enfin, formations roses de la Thakkhola ([3]), reposant en discordance sur les termes supérieurs de la série tibétaine.

Voici la stratigraphie des différentes séries de cette coupe ([4]).

1. La mollasse des Siwaliks borde partout au Sud la chaîne himalayenne; elle est localement fossilifère.

2. Le moyen pays népalais comporte une succession lithologique relativement aisée à établir :

A. Elle débute par des schistes pyriteux noirs interstratifiés dans des calcaires dolomitiques. Leur base est inconnue.

B. Calcaires dolomitiques gris bleu avec stromatolites et *Collenia*; épaisseur supérieure à 1000 m.
C. Épaisse série de grès et pélites (plusieurs milliers de mètres) tantôt rouge (dans le Sud), tantôt gris à verdâtre (dans le Nord).
D. Grès blancs à galets de quartz, supportant des passées de schistes noirs, puis une dolomie rousse (5 à 600 m).
E. Formation très épaisse (6 à 8 000 m) arkosique ou gréso-schisteuse, gris bleu, lustrée, contenant localement des roches volcaniques vertes épimétamorphiques [série de Kunchha P. B. (1)].

En l'absence de fossiles, l'âge de cette série ne peut être actuellement fixé de manière certaine; nous ne possédons pas d'arguments nouveaux par rapport à ceux qui ont été développés antérieurement (P. B., *loc. cit.*, p. 213) et qui ont conduit aux équivalences hypothétiques suivantes : A, Silurien; B, Dévonien; C, Permo-carbonifère; D, Trias; E, Jurassique et Crétacé.

3. Les écailles de Tatopani-Dana comportent une succession de lames de gneiss écrasé, intercalées entre des formations de quartzites blancs, amphibolites volcaniques, schistes carburés noirs et dolomie jaune. A titre d'hypothèse — appuyée sur d'autres exemples visibles au Népal — on peut admettre une répétition de termes précambriens et primaires inférieurs.

4. La série tibétaine comporte à la base des gneiss catamétamorphiques, puis des migmatites (plusieurs milliers de mètres) supportant une épaisse série de calcschistes métamorphiques (environ 4 000 m); l'ensemble est attribuable au Précambrien. Au-dessus vient une succession sédimentaire fossilifère allant du Cambro-silurien au Crétacé moyen et mesurant quelque 6 000 m d'épaisseur.

Cambro-silurien : épaisse série de grès blancs et roses, puis schistes noirs à Graptolites; au-dessus, grès quartzites blancs;
Dévonien : Calcaires schisteux à algues passant à des calcaires griottes et contenant des Trilobites;
Permo-carbonifère : A la base, calcaires marneux à *Fenestella*; au-dessus, schistes micacés gris à traces charbonneuses avec niveaux calcareux contenant vers le milieu de grands *Syringothyris lydekkei*, plus haut *Neospirifer* sp. (5); quelques gros bancs de quartzite interstratifiés;
Trias : Banc épais de quartzite conglomératique supportant un niveau marnocalcaire, puis des schistes gréseux micacés gris à débris de plantes avec petits niveaux calcaires et gréseux fossilifères interstratifiés; niveau de grès rose (Rhétien ?);
Jurassique inférieur : Calcaires massifs avec niveaux gréseux (Lias);
Jurassique moyen : Calcaires en plaquettes et lumachelles alternant avec des schistes tendres (Dogger); puis bancs calcaires avec oolites ferrugineuses d'âge callovien inférieur;
Jurassique supérieur : Schistes carburés noirs à miches contenant des faunes qui s'étagent de l'Oxfordien supérieur au Tithonique supérieur (Spiti);
Crétacé inférieur : Bancs de grès roses contenant des frondes de Cycadophytes et des troncs d'Araucariacés, supportant une puissante série de grès verts micacés riche en débris volcaniques, alternant avec des schistes noirs à miches; elle contient, dans sa moitié supérieure, quelques ammonites de l'Aptien inférieur ainsi que des lumachelles à Trigonies;
Crétacé inférieur ou moyen : calcaires blancs à fucoïdes et microfaune de l'Aptien-Albien.

Cette coupe concorde pour une bonne part avec celle qui nous avait été communiquée avant notre départ par le Professeur Egeler d'Amsterdam; celui-ci avait dirigé une expédition dans la même région en 1962. Nous tenons à le remercier ici. Cette coupe sera précisée dans une publication ultérieure.

5. Les formations roses de la Thakkhola, faillées, mais non plissées, sont formées de poudingues et de grès. Leur épaisseur dépasse 1000 m. Leur âge est inconnu, mais doit être tertiaire récent : elles sont probablement l'équivalent au Nord de la chaîne de la mollasse des Siwaliks.

En résumé, la série tibétaine, malgré sa grande épaisseur, présente à tous les niveaux des faciès néritiques avec tendance à l'émersion. Il n'en est pas de même de la série du moyen pays népalais, dans laquelle, après une suite d'épisodes épicontinentaux et continentaux rapportés au Primaire, le caractère géosynclinal se développe brusquement dans les formations de Kunchha qu'on peut attribuer au Secondaire. L'opposition entre ces deux séries est encore plus tranchée qu'il n'avait été dit antérieurement.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) P. BORDET, *Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, Région du Makalu*, C. N. R. S., 1961.

([2]) T. HAGEN, *Eclogæ Geol. Helvetiæ*, 52, 1959, p. 709.

([3]) Thak-khola : en néapalais : rivière rouge. Nom géographique de la vallée de la Kali Gandaki en amont de la haute chaîne.

([4]) Des recherches de géochronologie en cours (D. K.) permettront sans doute d'y apporter d'intéressantes précisions.

([5]) Déterminations de Mlle Blain.

(*Institut Catholique, Paris,*
Université de Genève, Facultés Catholiques, Lyon
et *Université de Montpellier.*)

PÉTROGRAPHIE — *Existence de cinérites et de tufs volcaniques dans le Trias moyen de la zone briançonnaise.* Note (*) de M. **Renaud Caby** et Mlle **Joséphine Galli**, présentée par M. Jean Orcel.

Le Trias calcaire de la zone briançonnaise appartient, on le sait, en majeure partie au Trias moyen [(1), (2)]. Dans cette série essentiellement calcaréo-dolomitique (150 à 800 m), de nombreux niveaux paléontologiques et lithologiques se retrouvent, des Préalpes aux Alpes ligures [(3), (4), (5)]; on y rencontre aussi plusieurs niveaux très particuliers de *schistes verts* peu épais, parfois très durs.

1. *Niveau du* Ladinien supérieur (*ou Carnien inférieur* ?). — Ce niveau semble très constant dans le Briançonnais interne; sa localisation dans les coupes est rigoureuse (*voir* coupe synthétique).

Dans une petite klippe reposant par la tranche sur le Houiller, près du lieu-dit La Lauze (Sud de Modane), klippe qui se rattache au Briançonnais interne du massif des Rois Mages (6), ce niveau possède en un point (325,00 × 936,80) des caractères remarquables : sur 20 cm environ, on observe une roche vert clair, compacte, à cassure presque conchoïdale, dans laquelle sont présentes de minces intercalations de quelques millimètres à 1 ou 2 cm, où le grain est visible à l'œil nu. Le contact du mur stratigraphique est tranché, avec de fines figures de charges dans l'ancienne boue carbonatée : *il s'agit d'une rupture brutale dans la sédimentation*, alors qu'au toit le passage à la dolomie blanche est progressif.

Au microscope, les minces intercalations révèlent une multitude de grains non classés (taille de 0,1 à 1 mm), noyés dons une fine séricite. On reconnait aisément les minéraux suivants :

a. Quartz finement craquelé, parfois automorphe avec des golfes de corrosion, mais plus souvent anguleux ou en forme d'esquille.

b. Feldspaths très abondants (90 % des grains) : cristaux automorphes mais plus souvent fragments de cristaux encore limpides, craquelés, finement maclés en échiquier (ancienne sanidine ?) ou au contraire devenus squelettiques, épigénisés en quartz, séricite et albite (microlites géants de plagioclase ?).

c. Paillettes dispersées de biotite, décolorées ou partiellement pseudomorphosées en oxydes de fer, mais encore légèrement pléochroïques.

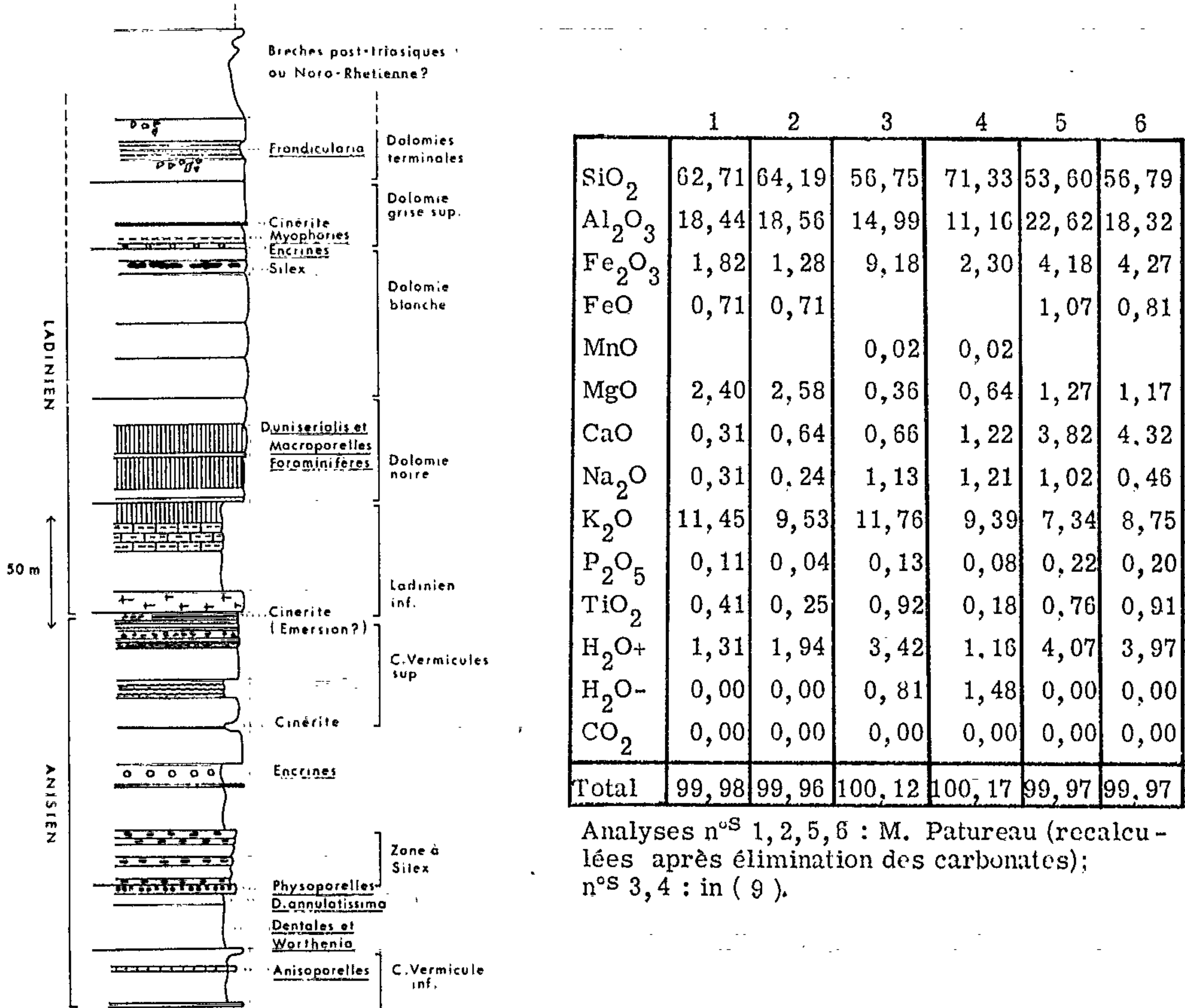
d. Cristaux de zircon automorphes (20 à 50 μ) et petits grains d'apatite.

Ce niveau possède ici, à bien des égards, les caractères d'un *tuf volcanique* finement grenu; il représente très certainement le dépôt tranquille en milieu marin d'une *pluie de cendres* provenant d'un *volcan entré dans une phase explosive violente*, et situé, comme la taille des grains semblerait le montrer, à quelques dizaines de kilomètres.

La grande extension latérale de ce mince niveau qui a été trouvé dans de nombreuses coupes du Briançonnais interne, ainsi que la très forte parenté du chimisme en deux points distants de plus de 40 km

(analyses nos 1 et 2), tend à prouver qu'il s'agit peut-être d'une seule et unique pluie de cendres; les schistes verts représenteraient donc l'évolution de cinérites entièrement constituées à l'origine par de fins débris de verre.

Une différenciation par tri éolien intervient probablement : dans le cas du tuf (analyse no1) la composition chimique est fortement influencée par la grande abondance de feldspaths potassiques et correspond à un *trachyte hyperalcalin*, alors que la composition chimique de la cinérite de Cervières (no 2) reflète plutôt celle du verre de la lave originelle et correspond à une *rhyolite alcaline*. De plus, une modification du chimisme originel de ces roches est possible par suite d'une migration de silice ou de soude dans les dolomites encaissantes.



	1	2	3	4	5	6
SiO_2	62,71	64,19	56,75	71,33	53,60	56,79
Al_2O_3	18,44	18,56	14,99	11,16	22,62	18,32
Fe_2O_3	1,82	1,28	9,18	2,30	4,18	4,27
FeO	0,71	0,71			1,07	0,81
MnO			0,02	0,02		
MgO	2,40	2,58	0,36	0,64	1,27	1,17
CaO	0,31	0,64	0,66	1,22	3,82	4,32
Na_2O	0,31	0,24	1,13	1,21	1,02	0,46
K_2O	11,45	9,53	11,76	9,39	7,34	8,75
P_2O_5	0,11	0,04	0,13	0,08	0,22	0,20
TiO_2	0,41	0,25	0,92	0,18	0,76	0,91
H_2O+	1,31	1,94	3,42	1,16	4,07	3,97
H_2O-	0,00	0,00	0,81	1,48	0,00	0,00
CO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	99,98	99,96	100,12	100,17	99,97	99,97

Analyses nos 1, 2, 5, 6 : M. Patureau (recalculées après élimination des carbonates); nos 3, 4 : in (9).

Coupe synthétique du Trias moyen à faciès briançonnais.

2. *Niveau de l'*Anisien supérieur (*ou Ladinien inférieur* ?). — Ce niveau est déjà bien connu en Vanoise (1) (« niveau d'émersion »); il s'agit de schistes verdâtres souvent dolomitiques (0,10 à 3 m), plus rarement rougeâtres, parfois associés à des brèches dolomitiques; tantôt tendres, tantôt durcis et d'aspect corné, finement mouchetés de pyrite, ils passent d'une manière très caractéristique à l'orangé par altération météorique.

Le plus souvent, ces schistes se révèlent au microscope essentiellement constitués d'une fine séricite en feutrage peu orienté, de mouches de carbonates divers en quantité variable; exceptionnellement on observe de rares débris anguleux de quartz, de très petits zircons et de la biotite très altérée.

Ce niveau semble constant non seulement dans le pays briançonnais *s. s.*, où localement existe à la limite Anisien-Ladinien un niveau d'allure « sidérolithique » [massif de Roche Gauthié ([2])], mais plus au Sud [Haut Val d'Acceglio ([7])], où un niveau semblable apparaît déjà plus bas dans la série, et en Ligurie ([3]). Il est logique d'admettre que ce niveau, dont la composition chimique (presque identique en deux points éloignés de plus de 40 km) correspond à un *trachyte* (analyses n°s 5 et 6), représente lui aussi *l'évolution d'anciennes cinérites* ([8]).

3. *Localisation des foyers volcaniques.* — Les volcans responsables de ces pluies de cendres devaient être situés sur des terres émergées; or, au Trias moyen, les terres émergées actuellement connues les plus proches de notre domaine étaient :

— à l'Ouest, le Pelvoux, siège d'éruptions subaquatiques essentiellement basiques;

— à l'Est, certaines îles de la Province austro-alpine, lesquelles étaient précisément le théâtre de phénomènes volcaniques importants.

Les formations volcaniques les plus proches dans les Alpes orentiales sont actuellement distantes de 200 km environ (Alpes bergamasques) de la région ici considérée. Près de Lugano, on a décrit au Monte San Giorgio ([9]) des niveaux épais de tufs et de cendres (« pietra verde » auxquelles sont liées des silicifications diverses) interstratifiées notamment dans le Ladinien supérieur; leurs caractères macroscopiques et microscopiques sont identiques à ceux de nos roches d'un niveau comparable, et leur chimisme est très voisin (analyses n°s 3 et 4).

Dans la même région, il existe aussi des coulées de porphyres mal datées ([10]), dont le chimisme est encore voisin.

Plus à l'Est enfin, un volanisme bien connu est très développé dans les Alpes de Vicenze. Ce volcanisme surtout rhyo-dacitique a engendré d'épaisses formations de « porphyres » (plusieurs centaines de mètres) autrefois interprétées comme des intrusions mais récemment décrites comme des coulées subaquatiques ou franchement continentales ([11]). Certaines de ces formations posséderaient de plus tous les caractères d'ignimbrites ou de « welded tuffs » ([11]), aussi signalés en Hongrie ([12]). Or, la présence de telles roches est considérée, tout au moins par certains auteurs ([13]), comme *caractéristique d'un volcanisme particulièrement violent et explosif.*

Conclusions. — 1. Des différences existent nécessairement entre le chimisme de tufs et de cinérites ayant subi un tri éolien variable, et celui de laves; aussi, à ce point de vue, est-il aléatoire de synchroniser, en se basant sur les seuls arguments chimiques, nos roches volcano-détritiques du Briançonnais et tel ou tel épisode volcanique daté des Alpes méridionales ou orientales. Néanmoins, il n'est pas utopique de tenter de suivre de tels niveaux de proche en proche d'abord longitudinalement, puis d'une zone à l'autre.

2. Il est possible que d'autres niveaux du Trias briançonnais d'aspect très semblable, aient une origine identique ([14]).

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) F. ELLENBERGER, *Étude géologique du Pays de Vanoise* (*Thèse*, Paris) (*Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1958, 561 pages, planches).

(2) J. DEBELMAS et M. LEMOINE, *Mém. B. R. G. M.*, n° 15, 1963, p. 232.
(3) J.-P. BLOCH, *Mém. B. R. G. M.*, n° 15, 1963, p. 438.
(4) F. ELLENBERGER, *Mém. B. R. G. M.* n° 15, 1963, p. 215.
(5) H. BADOUX, *Mém. B. R. G. M.*, n° 15, 1963, p. 397.
(6) R. CABY, *Trav. Lab. géol. de Grenoble*, 1964, 65 pages, planches (sous presse).
(7) J. GALLI, *Étude stratigraphique et tectonique du Monte Boulliagna (Haut Val d'Acceglio, Italie) (Diplôme d'Études supérieures*, ronéot., Paris, 1964).
(8) Dans les Splügener Kalkberge (Grisons), J. Neher (renseignement oral de F. Ellenberger) a attribué dès avant 1950 la même origine à un niveau semblable situé aussi vers la limite Anisien-Ladinien, niveau lui ayant fourni des restes de Vertébrés. De même des cinérites ont été récemment trouvées en plusieurs points : dans l'Austro-alpin du Vorarlberg (F. HIRSCH, *in litt.*), dans l'Ultra-Helvétique et même dans l'Helvétique (R. TRUMPY, *in litt.*).
(9) A. WIRZ, *Schweiz. Paläontol. Abhandlungen*, 65, XV, 1945, 80 pages.
(10) L. U. DE SITTER et C. M. DE SITTER-KOOMANS, *Leidse geol. Medeel*, 14 B, 1949, p. 1257, planches.
(11) J. DE BOER, *The geology of the Vincentian Alps with special reference to their paleomagnetic history (N. E. Italy)*, 178 pages, figures, L. V. der Velde, Deventer, 1963.
(12) G. PANTO, *Bull. Volc.*, 25, 1963, p. 175.
(13) P. BORDET, G. MARINELLI, M. MITTEMPERCHER et H. TAZIEFF, *Mém. Soc. belge de Géologie*, n° 7, 1963, p. 1, planches.
(14) Tels par exemple les minces niveaux de schistes verts et roses cornés déjà signalés dans les derniers bancs du Norien de Vanoise interne, et que nous avons retrouvé (8) plus au Sud (prolongement de la zone du Gondran).

(*Laboratoire de Géologie structurale*, 24, *rue Lhomond, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Les gneiss du domaine briançonnais ligure : Existence de deux ensembles pétrographiques : gneiss du type de Nucetto; gneiss à biotite et amphibolites.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch**, présentée par M. Jean Orcel.

L'existence de massifs gneissiques dans le Permo-Carbonifère du domaine briançonnais ligure fut longtemps méconnue. Ce n'est que progressivement que les gneiss furent séparés du complexe pétrographique des « bésimaudites ». On doit à S. Conti d'avoir signalé et délimité la majeure partie des massifs gneissiques autres que ceux de Calizzano-Bardineto et de Savona.

Ces deux derniers furent, en effet, reconnus dès la fin du siècle dernier et le plus important, celui de Savona, fut l'objet de multiples études parmi lesquelles on peut citer celle de P. Termier et celle de G. Rovereto.

Les études que j'ai entreprises depuis plusieurs années m'ont conduit à certaines observations dont je voudrais présenter ici les grandes lignes. Dès 1959 (rapport inédit) puis dans une Note en 1961, j'ai signalé l'existence de deux types de roches gneissiques et le nécessité qu'il y avait à ne pas les confondre en les groupant en un seul ensemble ayant subi la même histoire soit tectonique, soit métamorphique. Une rapide reconnaissance des divers massifs permet de distinguer, en effet, sans difficulté ces deux types de gneiss.

A. Les gneiss a biotite associés a des amphibolites. — Les massifs de gneiss à biotite et à amphibolites furent signalés très tôt car leur pétrographie les oppose franchement aux « bésimaudites ». Ce sont les deux grands massifs de Savona et de Calizzano-Bardineto et les deux plus petits massifs de Ferranietta et de Pallare-Biestro. Je me suis surtout attaché à l'étude du massif de Calizzano-Bardineto. Cependant des courses de reconnaissance dans celui de Savona, ainsi qu'une étude de celui de Pallare-Biestro m'ont permis de constater, après de nombreux auteurs, l'identité absolue des faciès de ces trois massifs.

Les gneiss à biotite. — Ils constituent la masse fondamentale des massifs. Leur faciès est très variable; ce sont, en effet, des dérivés « para » et le faciès est lié à la nature de la roche sédimentaire transformée.

On distingue, ainsi, dans le massif de Calizzano-Bardineto, des faciès granitoïdes et des faciès schisteux associés à des leptynites; ces derniers correspondent à des passées gréseuses comme le montrent des alternances de type stratigraphique.

A l'œil nu on distingue, sans difficulté, deux générations de biotite; la première génération est constituée de lamelles disposées à plat dans le feuilletage de la roche; cette biotite associée à de la muscovite est souvent légèrement altérée et la roche prend un aspect mordoré. On doit rattacher

à cette première paragenèse les plagioclases très damouritisés qui participent à la constitution de la roche. La biotite de deuxième génération se présente en grandes lames hexagonales très fraîches, souvent à plat dans le feuilletage précédent, mais pouvant aussi être disposées, franchement, en travers de celui-ci; des « yeux » d'oligoclase acide peu altérés sont contemporains de cette nouvelle biotite. La muscovite accompagne essentiellement la biotite de première génération.

Ces gneiss ont donc subi un métamorphisme polyphasé avec une première phase de cristallisation en tension, suivi d'une deuxième sans tension orientée.

Les sédiments transformés sont pour S. Conti d'âge carbonifère et permien. Il s'agit là d'une hypothèse qui semble fondée sur la couleur, souvent grise ou noire, des schistes biotitiques, mais aucun passage progressif et continu à des formations non métamorphiques ne vient étayer cette datation. On peut aussi proposer, pour les gneiss, l'hypothèse, plus vraisemblable à mes yeux, d'un âge antécarbonifère.

Les amphibolites. — Elles ont été reconnues de longue date. Elles sont fréquentes dans les deux grands massifs de Savona et de Calizzano-Bardineto. Je n'en ai pas noté dans le massif de Pallare-Biestro. Elles se présentent essentiellement en bancs ou en lentilles dans la série des gneiss à biotite. La présence de faciès à pyroxène et grenat surtout dans le massif de Savona, mais aussi dans le massif de Calizzano-Bardineto a souvent été signalée.

Sur la crête du Monte Spinarda, montagne constituée par une grande masse amphibolitique, on peut observer un passage progressif des gneiss à biotite aux amphibolites massives. Des échantillons de roches contenant amphibole et biotite montrent que ces deux minéraux résultent des mêmes paragenèses.

Il n'est pas possible de rapprocher les amphibolites des prasinites du Permo-Carbonifère. Dans les amphibolites, qui peuvent être constituées presque uniquement d'amphibole, le plagioclase très altéré est toujours très basique, alors que, dans les prasinites, l'amphibole est rare et le plagioclase uniquement de l'albite. De plus il n'a jamais été trouvé de grenat dans les prasinites.

Les « gneiss verts ». — Dans la partie méridionale du massif de Calizzano-Bardineto (Brico Tensione) affleurent des gneiss compacts, œillés, très clairs à trame phylliteuse verte. On les trouve aussi dans le massif de Savona et de Pallare, par exemple au col de Cadibona, ou le long de la route au Sud de Pallare. Lorsqu'ils sont écrasés, ils prennent un aspect que P. Termier (dans le massif de Savona) a comparé à celui d'un fromage blanc et vert. Ces gneiss sont riches en muscovite qui se présente sans orientation préférentielle. Les lames de muscovite sont des porphyroblastes, comme le montre bien leur contour en dentelle.

Cette roche se révèle au microscope comme une migmatite : les « yeux » sont constitués par du feldspath potassique (microcline) porphyroblastique à contours amœboïdes. Il y a donc une métasomatose potassique et celle-ci s'impose sur le matériel des gneiss à biotite. Un lessivage des biotites, encore reconnaissables par leurs « fantômes » paraît résulter de cette métasomatose. Dans le massif de Calizzano-Bardineto, je n'ai jamais rencontré de « gneiss vert » à biotite encore visible à l'œil nu; par contre, dans le massif de Savona et dans le massif de Pallare on trouve fréquemment des gneiss à yeux de microcline possédant quelques biotites à peine lessivées et visibles macroscopiquement. Cette migmatite correspond, en partie, à ce que les auteurs avaient appelé « granite », « granite » dont S. Conti a récemment remarqué l'absence.

Le métamorphisme alpin. — L'influence du métamorphisme alpin (épizonal dans notre région) est peu accusée dans tous ces massifs; la biotite dans sa grande majorité est peu affectée et les roches à biotite fraîche sont abondantes. Cependant dans les « gneiss verts » la phengite alpine (responsable de la couleur de ces roches) constitue l'essentiel de la trame phylliteuse; l'albite limpide alpine n'est pas rare.

P. Termier avait noté et insisté sur l'abondance des mylonites dans le massif de Savona. Dans le massif de Calizzano-Bardineto, on trouve aussi des mylonites et principalement sur la bordure méridionale; on note que les paragenèses alpines (à albite et stilpnomélane) y sont nettement plus développées que dans le reste du massif.

Il est possible, sur le terrain, de confondre les mylonites avec les schistes verts chloriteux du Permien, sur lequel elles reposent. L'étude microscopique permet cependant toujours, de les différencier : on distingue en effet, parfaitement, la chlorite qui résulte de la transformation de la biotite, de la chlorite néoformée uniquement présente dans le Permien.

B. Les gneiss du type gneiss de Nucetto. — Ce sont des roches sédimentaires ayant subi une migmatisation par métasomatose potassique, analogue à celle qui transforme les gneiss à biotite en « gneiss verts ».

Le caractère fondamental qui permet de les séparer sans hésitation des gneiss à biotite est l'absence totale de biotite même à l'état de « fantômes ». Ce sont des gneiss œillés à yeux de feldspath potassique porphyroblastique. De la muscovite abondante est contemporaine de l'apparition du feldspath potassique. De plus il n'existe jamais d'amphibolite dans ces gneiss.

Le long de la route qui traverse le massif de Nucetto, on peut observer la trame sédimentaire qui supporte cette migmatisation : des niveaux quartzitiques et conglomératiques sont disposés parallèlement à la foliation des gneiss et sont envahis par des sortes de « nuages » feldspathiques.

Les yeux de feldspath sont étirés et écrasés par les efforts alpins. Le métamorphisme alpin se traduit, en lame mince, par ses minéraux classiques tels que l'albite, la phengite et parfois le stilpnomélane.

Les gneiss de ce type constituent, outre le massif de Nucetto, les massifs de Monasterolo, ainsi que ceux de Lisio, de Castelnuovo di Ceva, et de Roccavignale. Le pointement du Capo Vado est de même nature.

Au cours de mes levers cartographiques, j'ai noté une série d'autres petits affleurements, dans la région de Perlo et de Murialdo.

Ainsi, du point de vue pétrographique, il est indispensable de séparer deux ensembles ([9]) gneissiques dans le domaine briançonnais ligure : les gneiss à biotite avec leurs amphibolites d'une part, les gneiss de type gneiss de Nucetto d'autre part. La métasomatose potassique qui est responsable de la formation de ces derniers existe aussi au sein des massifs de gneiss à biotite et l'on peut penser qu'elle s'est réalisée à la même époque dans les deux cas. L'âge de ce phénomène est, selon toute vraisemblance, hercynien tardif : il affecte des roches permo-carbonifères ou plus anciennes; de plus, il est antérieur au charriage alpin des massifs de Savona et de Calizzano-Bardineto puisqu'il touche les gneiss des masses charriées.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) M. Airoldi, *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 55, 1936, et 56, 1937.

(2) R. Barbier et J.-P. Bloch, *Livre à la mémoire du Professeur P. Fallot*, Société géologique de France, 1960-1963.

(3) A. Bellini, *Atti dell' Ist. di Geol. di Genova*, 1, fasc. II, 1963.

(4) S. Conti, *Mem. Ac. Lincei*, 8e série, 2, 1950.

(5) C. Kerez, *Zur geologie des Savonese* (*Thèse*, Zurich, 1955).

(6) M. Lemoine et A. Michard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. × ×.

(7) G. Rovereto, *Liguria géologica* (*Mem. Soc. Geol. Ital.*, 2, 1939).

(8) P. Termier et J. Boussac, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 12, 1912.

(9) On doit ajouter à ces deux types de gneiss, un gneiss différent qui résulte de l'action du métamorphisme alpin sur une roche de nature microgranitique. Je me propose de revenir sur ces orthogneiss alpins associés intimement à des rhyolites. Le plus grand de ces massifs est celui que j'appelle « massif de Barbassiria » et qui s'étend depuis Vetria jusqu'au barrage d'Osiglia. Il est entaillé dans des gorges profondes par la Bormida-di-Millesimo en amont de Murialdo. Ce massif a fait l'objet d'une étude toute récente de A. Bellini qui attribue à ces gneiss une origine métasomatique reprenant en cela et généralisant, à mon avis de façon mal adaptée, le concept que j'ai proposé pour d'autres gneiss. Un autre affleurement non encore signalé, d'orthogneiss analogue à celui de Barbassiria affleure dans la région de Piangranone (vallé du Tanaro, en aval de Garessio) sous les schistes satinés du Permien.

(*École Normale Supérieure.*)

BOTANIQUE. — *A propos de* Veronica contandriopouli *Quézel, espèce nouvelle endémique du mont Kyllini (Grèce méridionale).* Note (*) de Mme **Juliette Contandriopoulos** et M. **Pierre Quézel**, transmise par M. Louis Emberger.

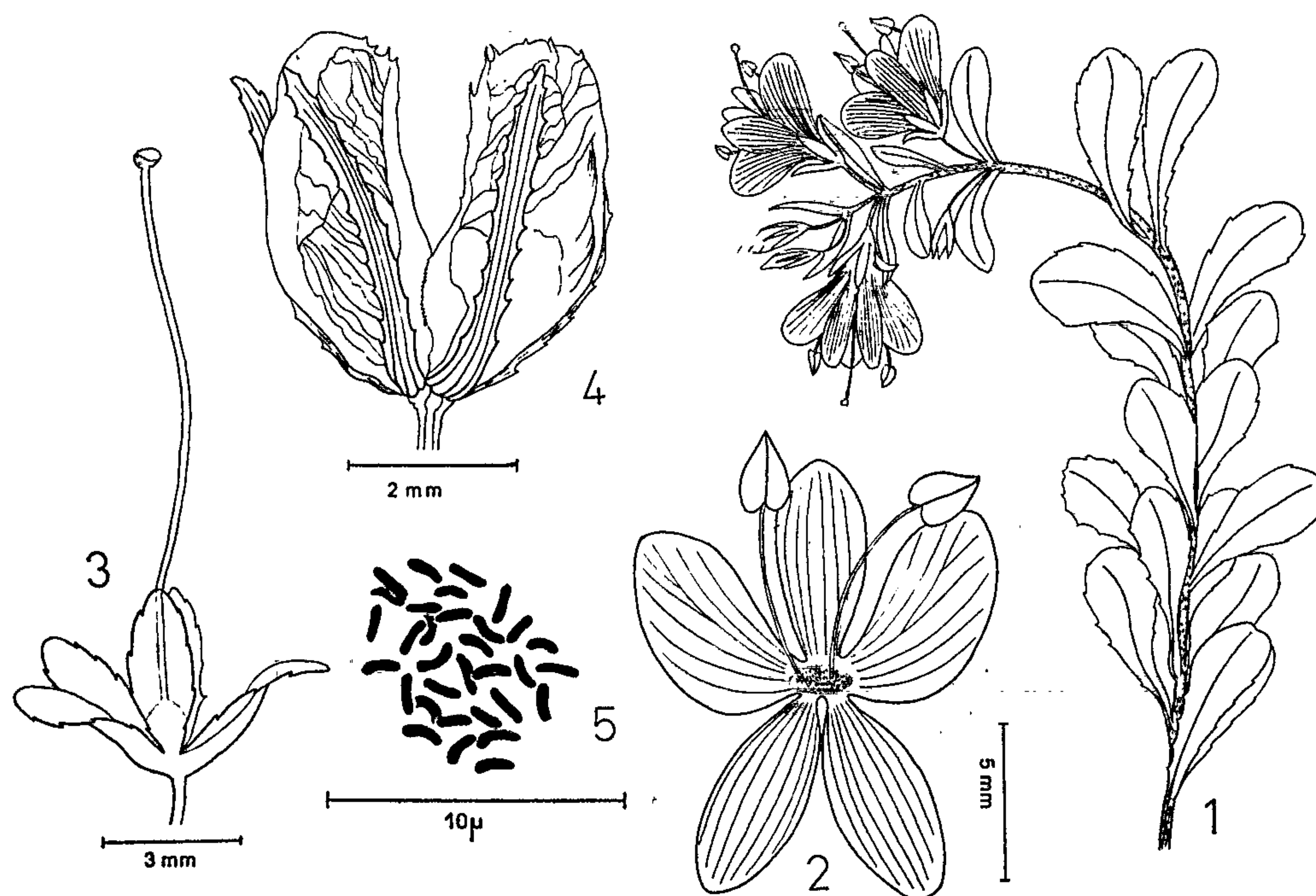
Au cours d'une mission ([1]) effectuée dans les montagnes du Sud de la Grèce au cours de l'été 1963, nous avons récolté sur le massif du Kyllini, situé dans la portion septentrionale du Péloponnèse, une remarquable Véronique vivace à corolle pentamère, qui représente un taxon très particulier dont les affinités systématiques avec les diverses sections individualisées sur le pourtour méditerranéen et en Europe sont difficiles à préciser.

Elle végète vers 2100 m d'altitude, sur des falaises calcaires verticales exposées au Nord, en compagnie de *Valeriana olenæa* Boiss. et Heldr., *Silene auriculata* S. et S., *Minuartia stellata* (Clarke) M. et P., *Carum rupestre* Boiss. et Heldr., *Achillea umbellata* S. et S. et *Hieracium sartorianum* Boiss. et Heldr.

En voici la description ([2]) :

Plante vivace végétant dans les fentes des rochers calcaires verticaux. Souche ligneuse très ramifiée, décombante, émettant de très nombreuses tiges feuillées constituant des coussinets appliqués larges de 10-50 cm. Tiges feuillées, très ramifiées, glabrescentes. Feuilles opposées, engainantes à la base, spatuliformes, longuement rétrécies en pétiole, présentant leur plus grande largeur dans le quart apical, très obtuses, les moyennes longues de 10-15 mm, larges de 3-4 mm, les inférieures et les supérieures conformes, mais plus petites, ciliées sur les marges et présentant quelques cils très courts sur les nervures, entières ou très finement crénelées. Inflorescence terminale non exserte, pauciflore (2-8 flore), lâche, constituée par 1-4 paires de fleurs axillées par les feuilles supérieures bractéiformes, celles-ci, linéaires-lancéolées, longues de 3-6 mm. Pédicelles finement hispides, longs de 2-4 mm. Calice accrescent, long de 2,5-3 mm, tubuleux seulement à sa base présentant 5 divisions inégales, celles-ci lancéolées, obtuses, 3-4 fois plus longues que larges sur la fleur. Corolle bleue, devenant rose en séchant, grande, large de 12-15 mm, tubuleuse dans son quart inférieur, à tube un peu renflé, présentant ensuite 5 divisions lancéolées-obtuses inégales; la supérieure lancéolée-obtuse, environ trois fois plus longue que large, les latérales ovales-obtuses, à peine plus longues que larges, nettement asymétriques, les inférieures linéaires-lancéolées, obtuses, au moins quatre fois plus longues que larges, glabres, alors que le tube de la corolle est, à l'intérieur, entièrement hérissé de longs poils hyalins. Étamines 2, insérées à la base du tube, plus longues que la corolle, à filet épais, rétréci sous l'anthère; anthères ovoïdes, longues

de 1-1,5 mm, à loges séparées vers le bas, un peu apiculées, déhiscentes par deux fentes longitudinales. Style exsert ou subexsert, aussi long que les étamines terminé par un stigmate globuleux, papilleux. Capsule mûre, aussi longue que le calice, pas plus longue que large, finement réticulée transversalement, glabre, ciliée seulement à son apex, formée de deux loges soudées seulement dans leur moitié inférieure, obtuses, un peu divergentes. Graines non vues.



1. Aspect général de *Veronica contandriopouli* Quézel;
2. Détail de la corolle;
3. Calice et style à l'anthère;
4. Capsule;
5. Métaphase somatique.

Cette plante ne présente aucune affinité morphologique avec les espèces connues dans l'Ancien Monde. Par sa corolle à 5 lobes, elle pourrait se rattacher à la Section *Pygmæa* (Hook.) Benth. et Hook., qui a été créée pour deux espèces de Nouvelle-Zélande, mais dont l'aspect général et la structure de la capsule sont bien différents. Si l'on fait abstraction des caractères de la corolle et de la capsule, par son inflorescence terminale, cette Véronique pourrait être rapportée à la Section *Veronicastrum* Benth.. Au sein de cette section, ses affinités se situeraient à proximité de *Veronica fruticulosa* L. ssp. *fruticans* Jacq. des montagnes de l'Europe méridionale, qui n'existe pas sur les montagnes de Grèce. Les autres espèces du Sud des Balkans et d'Asie Mineure appartenant à cette section, sont, par contre, bien différentes de *V. contandriopouli*. C'est le cas, en particulier, pour *V. thessalica* Benth., qui existe également sur le Kyllini, mais dans

les rocailles du sommet, pour *V. gentianoides* Vahl., de Turquie et du Caucase, et pour *V. Kotschyana* du Taurus.

Étude caryologique. — Nous avons dénombré 32 chromosomes dans des métaphases somatiques de l'ovaire. C'est donc un tétraploïde; les chromosomes sont assez courts (1 à 1,5 μ). Il est difficile de se prononcer sur les affinités cytotaxinomiques de cette espèce. Son aire extrêmement réduite (nous n'avons trouvé que deux ou trois pieds dans les fentes d'un rocher au mont Kyllini, vers 2 200 m d'altitude), et ses caractères morphologiques particuliers sont ceux d'une espèce relique. Peut-être faudrait-il rechercher ses affinités, en fonction de la taille de ses fleurs, avec *Veronica fruticulosa* ssp. *fruticans*, qui a $2n = 16$, nombre établi par divers auteurs [Löve et Löve ([4])]. Le nombre chromosomique des espèces du Proche-Orient signalées plus haut n'a pas été déterminé, à notre connaissance.

Veronica contandriopouli représente donc vraisemblablement un paléo-endémique [paléopolyploïde, Favarger ([3])], actuellement extrêmement localisé et sans affinités taxinomiques précises. Bien que par son inflorescence, il se situe à proximité des espèces de la Section *Veronicastrum*, par ses corolles pentamères, il ne saurait actuellement être rapproché que des quelques espèces toutes localisées en Nouvelle-Zélande et constituant la Section *Pygmæa*. Mais les autres caractères morphologiques sont trop différents pour que cette espèce soit incluse dans cette section. Tout laisse donc supposer que *Veronica contandriopouli* constitue à elle seule une section spéciale.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) Mission C. N. R. S.

([2]) Diagnose latine :

Perennis, cæspitosa, basi lignosa; caules decumbentes; glaberrima; folia spathulata-obtusa, margine ciliolata, uninervia; racemi terminales haud exserti, 4-8 *flori; calyx* 5-*partitus, laciniis anguste lanceolato-obtusis, margine ciliolatis; corolla pallide cærulæa, breviter tubulosa,* 12-15 mm *lata, rotata, petalis* 5, *inæqualibus, lateralibus latioribus; capsula glabra, apice ciliolata, profunde bipartita.*

([3]) C. Favarger, *Veröff. Geob. Inst. Rübel*, 32, 1961, Heft 1960, Zürich.

([4]) Askell Löve et Doris Löve, *Chromosome numbers of central and Northwest European plant species* (Opera botanica, *in* supplementum seriei *Botaniska Notiser* edita, 5, 1961).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur l'action qu'exerce le système radiculaire sur la tubérisation de la Pomme de terre.* Note (*) de M. **Ricardo Tizio** (1), présentée par M. Roger Gautheret.

Diverses substances susceptibles d'influencer la rhizogenèse comme la kinétine, l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque et l'acide indolylacétique, agissent indirectement sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

On a récemment mis en évidence [Tizio (1)], l'existence d'une corrélation inverse entre la précocité de la tubérisation de boutures ou de fragments de tiges de pommes de terre cultivés *in vitro*, et le développement de leur système radiculaire. Ceci a conduit à supposer la synthèse, pendant la croissance des racines, de substances capables de contrôler l'activité de l'hypothétique facteur de tubérisation [Gregory (2)]. On a montré, d'autre part, que certaines auxines, en agissant sur le développement du système radiculaire, influencent indirectement la tubérisation [Tizio (4)].

On a cru intéressant de rechercher si d'autres substances peuvent agir d'une manière spécifique sur ce phénomène, ou si leur action s'exerce également par l'intermédiaire de la stimulation ou de l'inhibition du système radiculaire.

On a utilisé dans ce but, des substances excitoformatrices comme la kinétine, des substances inhibitrices comme l'hydrazide maléique et des antiauxines tels que l'acide parachlorophénoxybutyrique (5) et l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque. Il nous a paru intéressant d'étudier enfin l'action de l'acide indolylacétique sur la tubérisation, étant donné que cette auxine existe normalement chez la Pomme de terre.

Les essais consistèrent à cultiver des fragments de tiges selon la technique indiquée dans une Note précédente [Tizio (4)] et à apprécier, d'une part le développement du système radiculaire, d'autre part la tubérisation.

TABLEAU I.

Nombres et poids moyens (en milligrammes) *des racines formées par explantat.*

	Kinétine.				Acide indolylacétique.					Acide 2.3.5-triiodobenzoïque.					
	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	0.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.
Nombres de racines...	5	5	5	2	4	5	9	6	3	4	3	4	3	2	2
Poids des racines....	14	38	28	3	17	36	56	21	7	15	14	17	15	10	9

	Acide parachlorophénoxybutyrique.						Hydrazide maléique.					
	0.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	0.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Nombres de racines...	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	0	0
Poids des racines....	15	17	17	18	16	15	13	17	12	12	0	0

L'examen des figures 1 à 3 qui résument les résultats, montre que des substances aussi différentes que l'acide indolylacétique, la kinétine et l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque se comportent de façon identique vis-à-vis

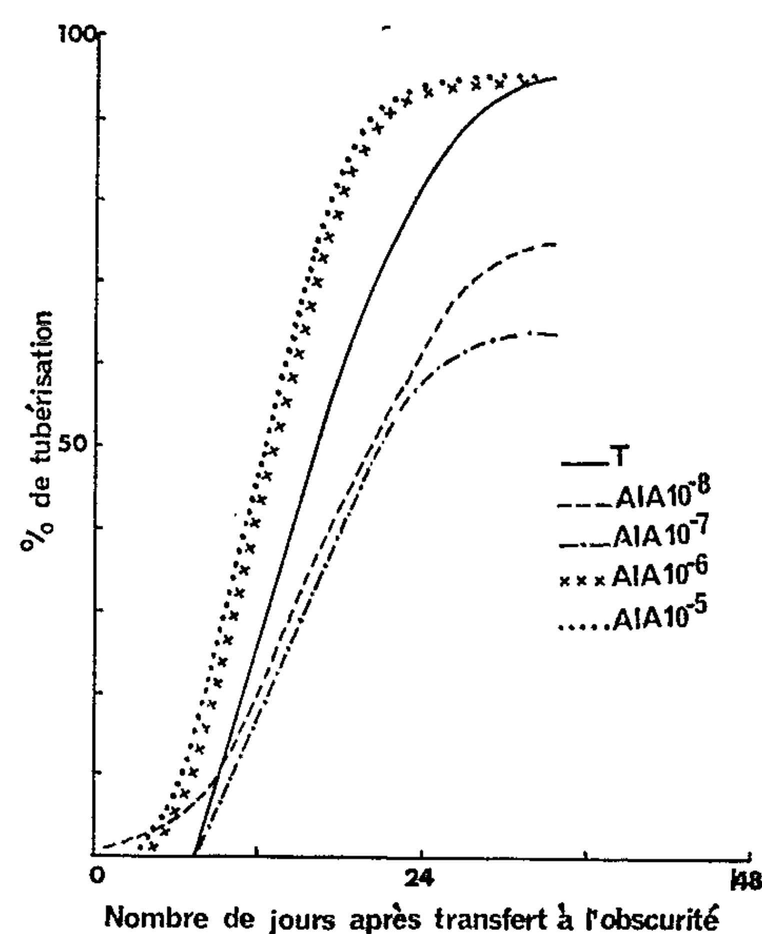


Fig. 1. — Action de l'acide indolylacétique (AIA) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

de la tubérisation, dans la mesure où elles exercent la même action sur le système radiculaire (tableau I). Dans tous les cas, on constate la même corrélation inverse entre la stimulation de la rhizogenèse et la précocité de la tubérisation.

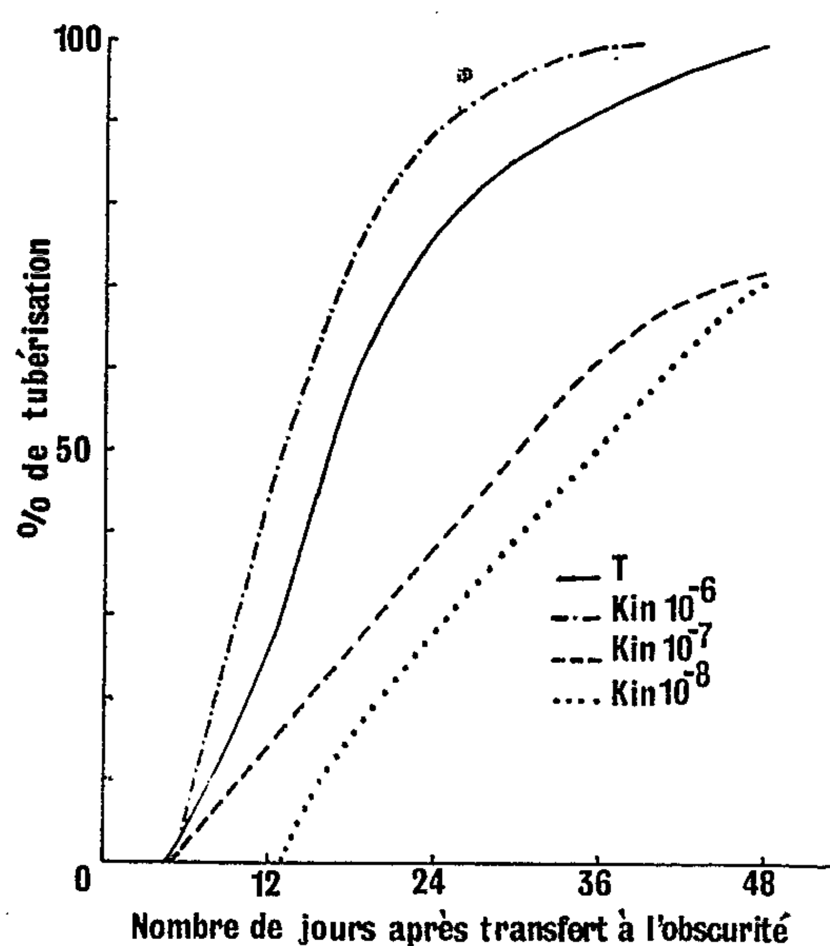


Fig. 2. — Action de la kinétine (Kin) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

On remarquera que les fortes doses d'acide 2.3.5-triiodobenzoïque et d'acide indolylacétique (10^{-5} et 10^{-6}) qui retardent considérablement la rhizogenèse sans cependant l'empêcher complètement provoquent une

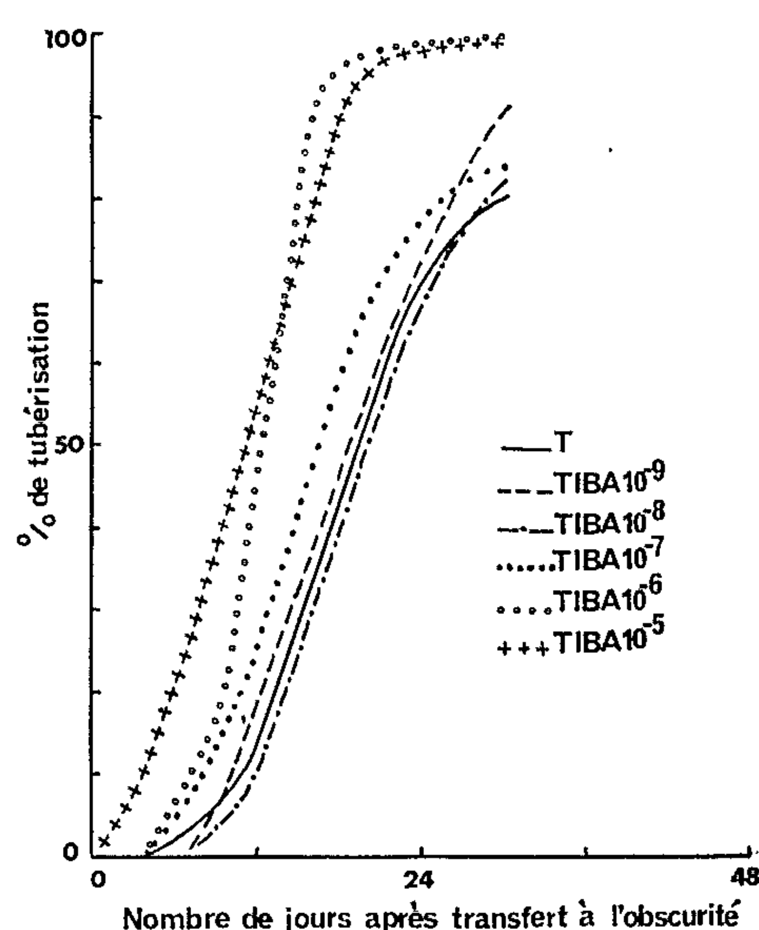


Fig. 3. — Action de l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque (TIBA) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro.*

tubérisation précoce des explantats, ce qui met nettement en évidence la corrélation inverse entre rhizogenèse et tubérisation.

On constate en outre que l'hydrazide maléique et l'acide parachlorophénoxybutyrique (*fig.* 4) qui ne modifient pas la rhizogenèse sont sans

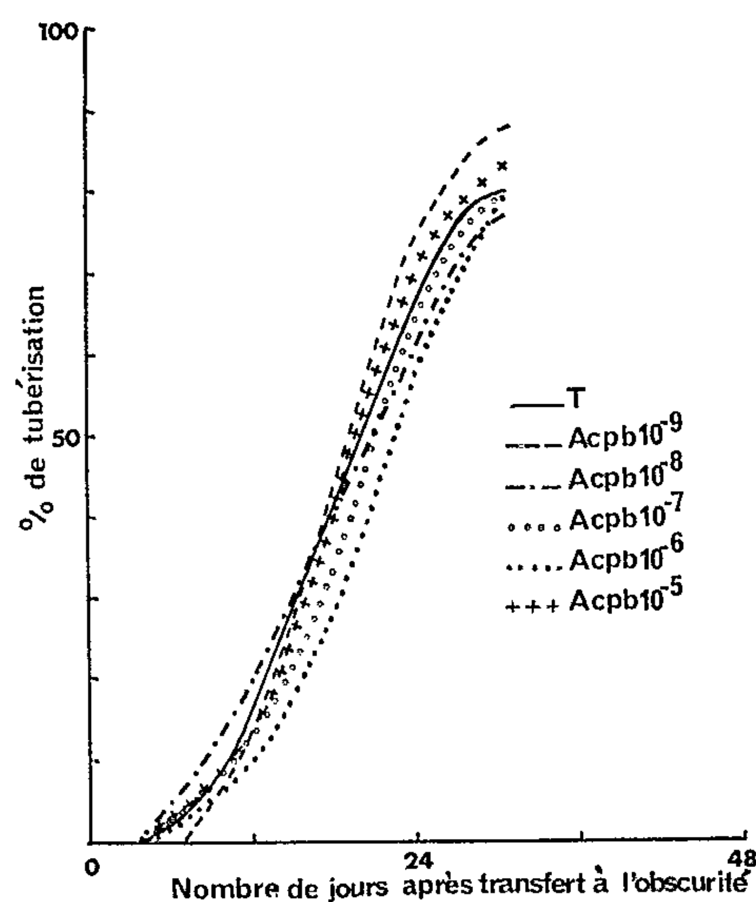


Fig. 4. — Action de l'acide parachlorophénoxybutyrique (Acpb) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro.*

action sur la tubérisation : toutefois, à forte dose, l'hydrazide maléique (10^{-4} et 10^{-5}) empêche la tubérisation : dans certains cas, on constate que cette substance inhibe complètement la croissance des tiges stolonifères : celles-ci restent chétives, semblables à celles qu'on obtient sur des tubercules de plantes traitées par l'hydrazide maléique [Longchamp et Gautheret ([3])]. Il s'agit donc d'une action inhibitrice directe.

Enfin, ces essais confirment l'action qu'exerce le système radiculaire sur le contrôle de la tubérisation (provoquée par l'hypothétique facteur spécifique) qui semble se manifester tôt ou tard dans tous les cas.

(*) Séance du 29 juin 1964.

([1]) Boursier du Conseil National de la Recherche scientifique et technique, Argentine.

([2]) L. E. GREGORY, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281.

([3]) R. LONGCHAMP et R. J. GAUTHERET, *Ann. Agron.*, 2, 1954, p. 207.

([4]) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6503.

([5]) Le Professeur Börje Åberg a bien voulu nous fournir l'acide parachlorophénoxybutyrique.

PHYSIOLOGIE. — *Action protectrice de l'inosine à l'égard de l'hémolyse réalisée chez le Lapin par l'intoxication saturnine ou phénylhydrazinique.* Note (*) de MM. **Dimitre Dantchev**, **Alfred Gajdos** et **Henri Bénard**, Membre de l'Académie.

Comme l'acide adénosine-5'-phosphorique, l'inosine exerce *in vivo* chez le Lapin une action protectrice à l'égard de l'hémolyse saturnine et de l'hémolyse phénylhydrazinique.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'acide adénosine-5'-monophosphorique (AMP) était capable de ralentir la destruction des hématies au cours de l'anémie expérimentale du Lapin par le plomb ou la phénylhydrazine.

Les résultats que nous rapportons ici indiquent qu'une action analogue peut être obtenue par l'inosine.

Nos expériences ont été réalisées, comme les précédentes, par marquage des hématies *in vivo* par ^{51}Cr.

Des lapins d'environ 3 kg ont reçu par voie intraveineuse une injection de 150 μCi de ^{51}Cr, sous forme de chromate neutre de sodium, en milieu isotonique. A partir du lendemain de l'injection, des prélèvements de 1,5 ml de sang ont été effectués par ponction de la veine de l'oreille, tous les 5 jours environ.

Pour chaque prélèvement, le sang était recueilli sur une trace de poudre d'héparine. 0,5 ml, soigneusement mesuré, était alors placé dans un tube à centrifuger et lavé à plusieurs reprises au sérum physiologique [2]. Après lavage, le culot était émulsionné dans 1 ml d'eau distillée, et le tube porté dans un compteur à scintillation à cristal creux.

La radioactivité une fois connue, le contenu du tube était transvasé quantitativement dans une fiole jaugée, et étendu à 100 ml avec de l'eau distillée pour le dosage de l'hémoglobine au spectrophotomètre.

Les corrections nécessaires, concernant la baisse naturelle de la radioactivité du ^{51}Cr (période : 28 jours) et les variations éventuelles de la quantité d'hémoglobine (c'est-à-dire d'hématies) présentée au compteur, ont été effectuées. Finalement, les nombres ont été rapportés à la radioactivité de départ (lendemain de l'injection du chromate) conventionnellement fixée à 100 (100 coups/mn).

Il est admis qu'à l'état normal, la destruction des globules rouges se fait par sénescence, c'est-à-dire, porte sur les hématies les plus anciennes et, par conséquent, chez un lapin ayant reçu du ^{51}Cr moins de 60 jours auparavant, sur des hématies marquées.

Mais, à la perte corrélative de la radioactivité, vient s'ajouter une élution du chrome proportionnelle à l'activité présente.

Si l'on considère que les globules rouges détruits sont remplacés par un nombre équivalent de globules rouges nouveaux, et que le chrome libéré n'est pas réutilisé, le calcul montre que la radioactivité moyenne des hématies R baisse avec le temps, suivant la relation

$$R = R_0(1 - at)\, e^{-bt}.$$

a étant la proportion d'hématies détruites chaque jour par sénescence (1/60);

b la perte journalière de la radioactivité par élution pour une radioactivité égale à l'unité, (0,015 à 0,020);

t le temps en jours;

R_0 la radioactivité au départ.

Sur papier semi-logarithmique

$$\log R = \log R_0 + \log(1 - at) - bt.$$

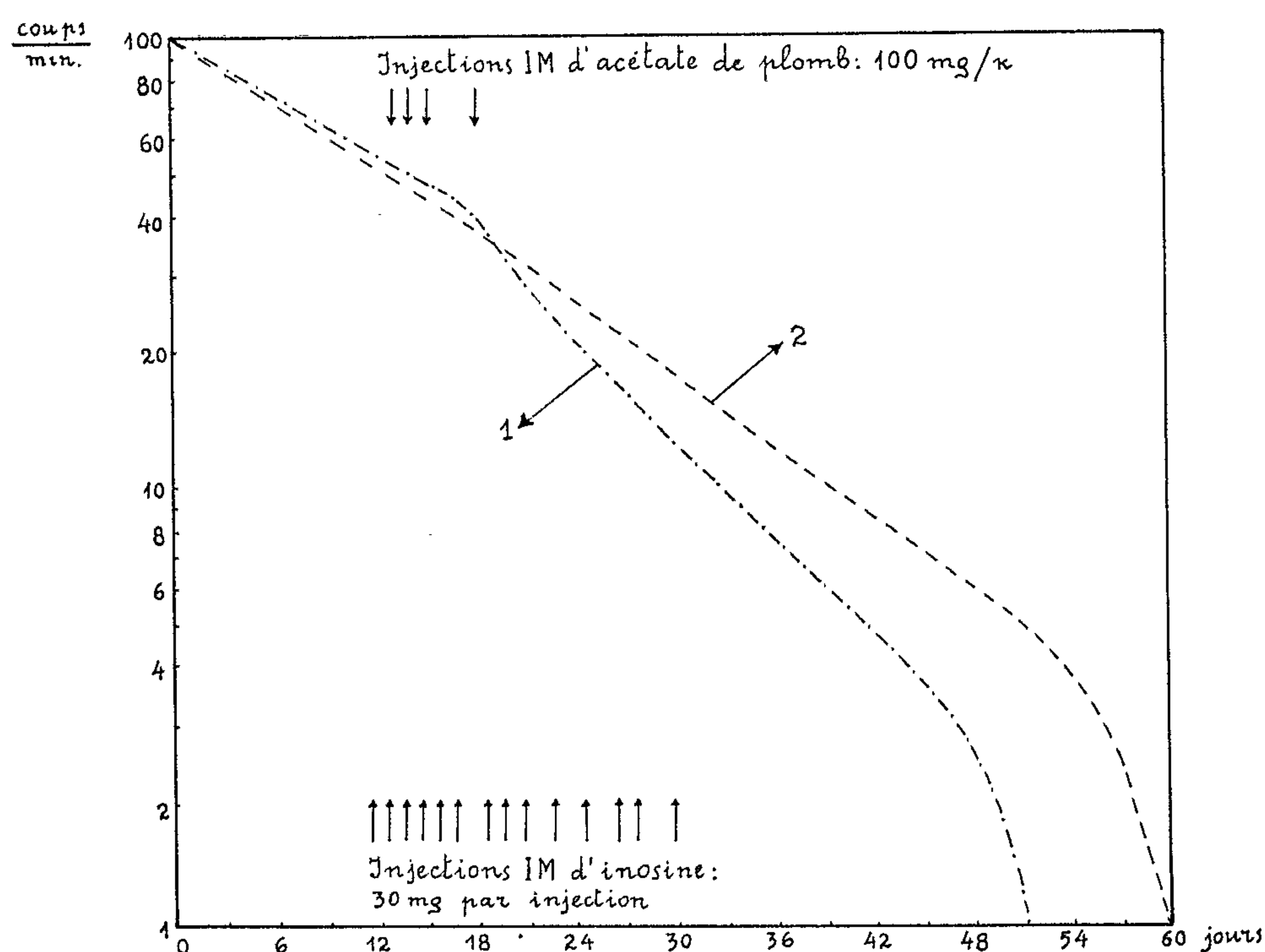


Fig. 1. — Intoxication saturnine

chez des lapins dont les globules rouges ont été préalablement marqués par ^{51}Cr *in vivo*. Courbes de la radioactivité globale des hématies, après élimination de la décroissance propre de l'activité du ^{51}Cr. Représentation semi-logarithmique. Radioactivité conventionnellement fixée à 100 au départ.

I : Courbe moyenne obtenue à partir de quatre lapins non traités par l'inosine.

II : Courbe moyenne obtenue à partir de quatre lapins traités par l'inosine.

La pente du tracé semi-logarithmique, $\{[a/(1 - at)] + b\}$, augmente de plus en plus avec le temps. Compte tenu des valeurs de *a* et de *b*, cette augmentation reste légère pendant environ cinq semaines, mais elle s'accuse ensuite rapidement, la pente devenant infinie et le tracé vertical pour $t = 1/a$.

En fait, l'expérience révèle qu'à l'état normal, la courbe est, dans sa partie initiale, plus rectiligne que ne le veut la théorie, et dessine pratiquement une droite jusque vers le 45e jour.

Cette portion normalement rectiligne est particulièrement favorable pour la mise en évidence d'une agression hémolytique.

12 à 15 jours après le marquage des hématies, les lapins ont été soumis à une intoxication par l'acétate de plomb ou par la phénylhydrazine. L'intoxication saturnine a été réalisée par trois ou quatre injections quotidiennes intramusculaires de 100 mg d'acétate neutre de plomb par kilogramme, l'intoxication phénylhydrazinique, par une injection sous-cutanée unique de 5 ou 15 mg de phénylhydrazine par kilogramme.

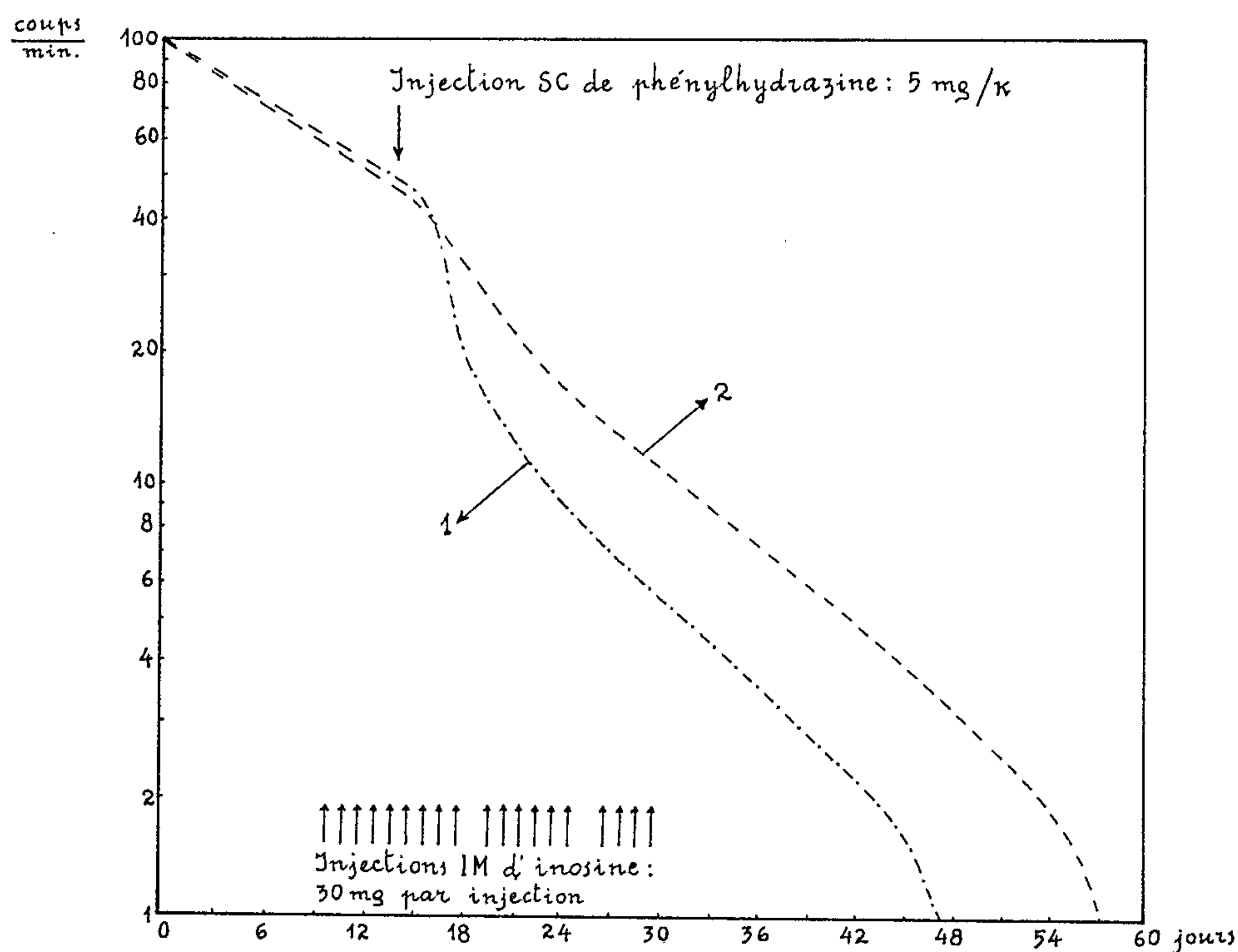


Fig. 2. — Intoxication légère par la phénylhydrazine.

I : Courbe moyenne obtenue à partir de deux lapins non traités par l'inosine.

II : Courbe moyenne obtenue à partir de deux lapins traités par l'inosine.

La moitié des animaux a été traitée par une série d'injections intramusculaires quotidiennes de 30 mg d'inosine; l'autre moitié est restée sans traitement par l'inosine, à titre de témoin.

Comme on le voit sur la figure 1, l'intoxication par l'acétate de plomb a produit chez les animaux non traités, une forte cassure du tracé de la radioactivité des globules rouges, et a réduit la durée de survie des hématies qui est tombée à 51 jours au lieu de 60, chiffre normal. Au contraire, chez les animaux ayant reçu de l'inosine, le tracé est resté presque rectiligne jusqu'au 45ᵉ jour, et la durée de vie des hématies est demeurée normale atteignant 60 jours.

Un effet analogue de l'inosine a été observé chez les lapins intoxiqués par la phénylhydrazine.

Sur la figure 2, concernant une intoxication modérée (5 mg de phénylhydrazine par kilogramme), on voit que l'inosine redresse nettement la partie initiale du tracé figuratif de la radioactivité moyenne des hématies, tandis que la durée de vie de ces dernières remonte de 48 à 57 jours.

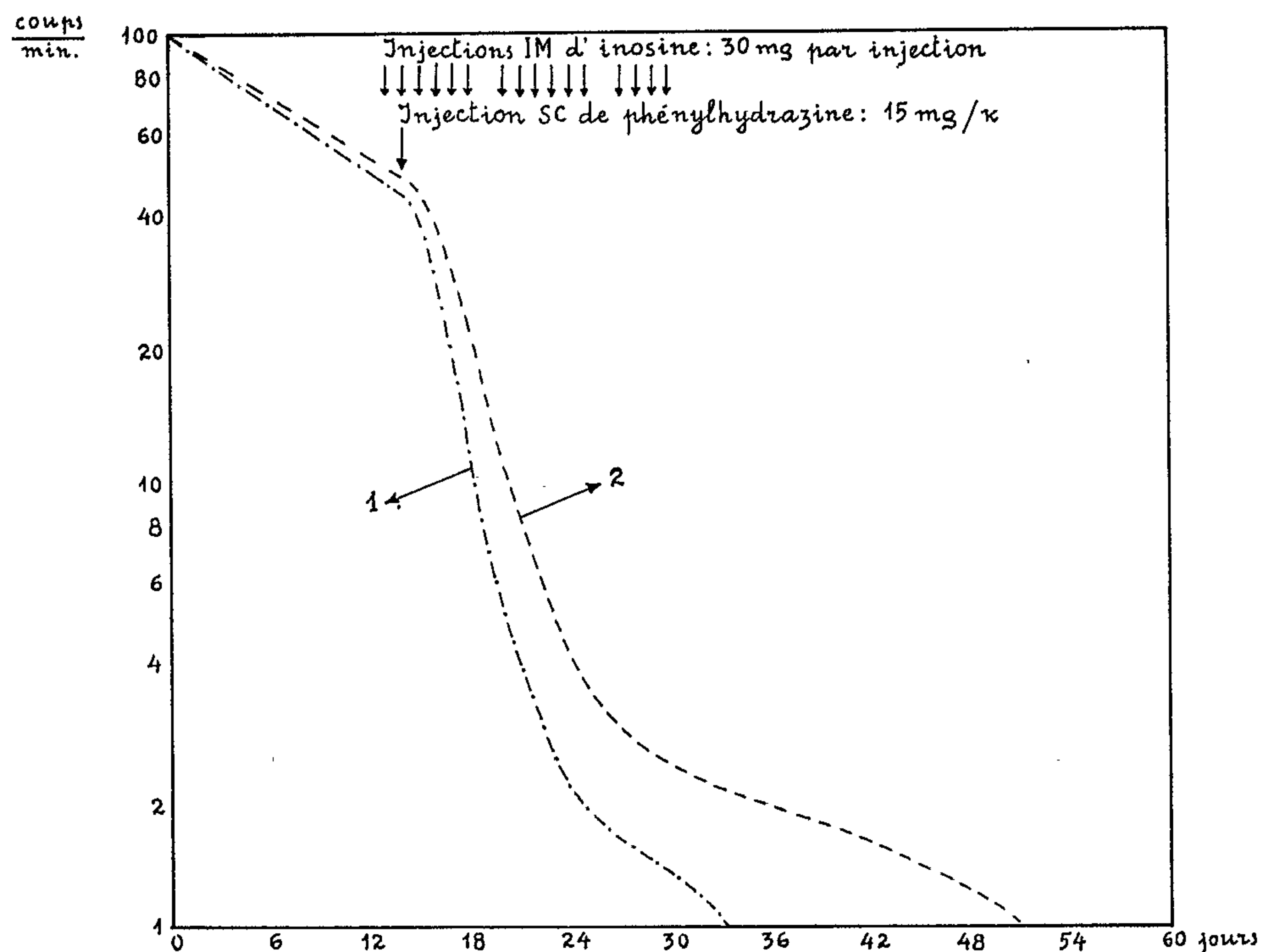


Fig. 3. — Intoxication par la phénylhydrazine, plus intense que dans la figure 2.
I : Courbe moyenne obtenue à partir de deux lapins non traités par l'inosine.
II : Courbe moyenne obtenue à partir de deux lapins traités par l'inosine.

Pour une intoxication plus sévère (15 mg de phénylhydrazine par kilogramme), le tracé, chez les animaux traités par l'inosine, reste fortement altéré, mais la survie des hématies se relève de 33 à 51 jours (*fig.* 3).

Ainsi donc, dans nos expériences, l'inosine a exercé un effet protecteur à l'égard de la destruction des hématies, tant par le plomb que par la phénylhydrazine.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) D. Dantchev, A. Gajdos et H. Bénard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2542.

(2) A partir de la deuxième semaine, le lavage des hématies n'est plus indispensable.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e.)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence de granulations métachromatiques dans les cellules embryonnaires vivantes d'un Amphibien Urodèle en culture* in vitro. Note (*) de MM. **Pierre Duprat** et **Jean-Claude Beetschen**, transmise par M. Albert Vandel.

La coloration au bleu de toluidine de cellules embryonnaires de *Pleurodeles waltlii* permet de mettre en évidence des granulations rouges dont les caractères s'accordent à ceux de granules semblables décrits antérieurement dans les œufs de diverses espèces animales et dans les fibroblastes d'embryon de poulet en culture *in vitro*.

Depuis quelques années, l'attention des embryologistes et des cytologistes a été attirée sur la présence de granules métachromatiques observés *in vivo* dans des œufs d'espèces appartenant à des groupes très variés (Mammifères, Prochordés, Échinodermes, Mollusques, Annélides, Crustacés) [(1), (2), (3)], puis retrouvés dans des fibroblastes de poulet en culture *in vitro* [(4), (5)]. Dalcq, qui attira le premier l'attention sur de tels granules (1), vient de donner une mise au point sur l'ensemble de la question (6). Après examen de coupes ultrafines d'œufs de *Barnea*, Pasteels et de Harven (7) tendent à assimiler ces granules aux « corps multivésiculaires » observés sur les micrographies électroniques et provenant eux-mêmes, selon toute vraisemblance, de la désagrégation des plaquettes vitellines. Une similitude de nature entre ces granules et ceux des fibroblastes de poulet, dépourvus de vitellus, est admise d'autre part (3) sur la base de caractères cytochimiques analogues. Quel que soit le matériel où ils ont été observés, les « métagranules » paraissent toujours riches en phosphatase acide (2); ils sont d'autre part PAS-positifs comme le sont les plaquettes vitellines [(2), (6)], ce qui traduit la présence de mucopolysaccharides acides, auxquels est due la métachromasie *in vivo*.

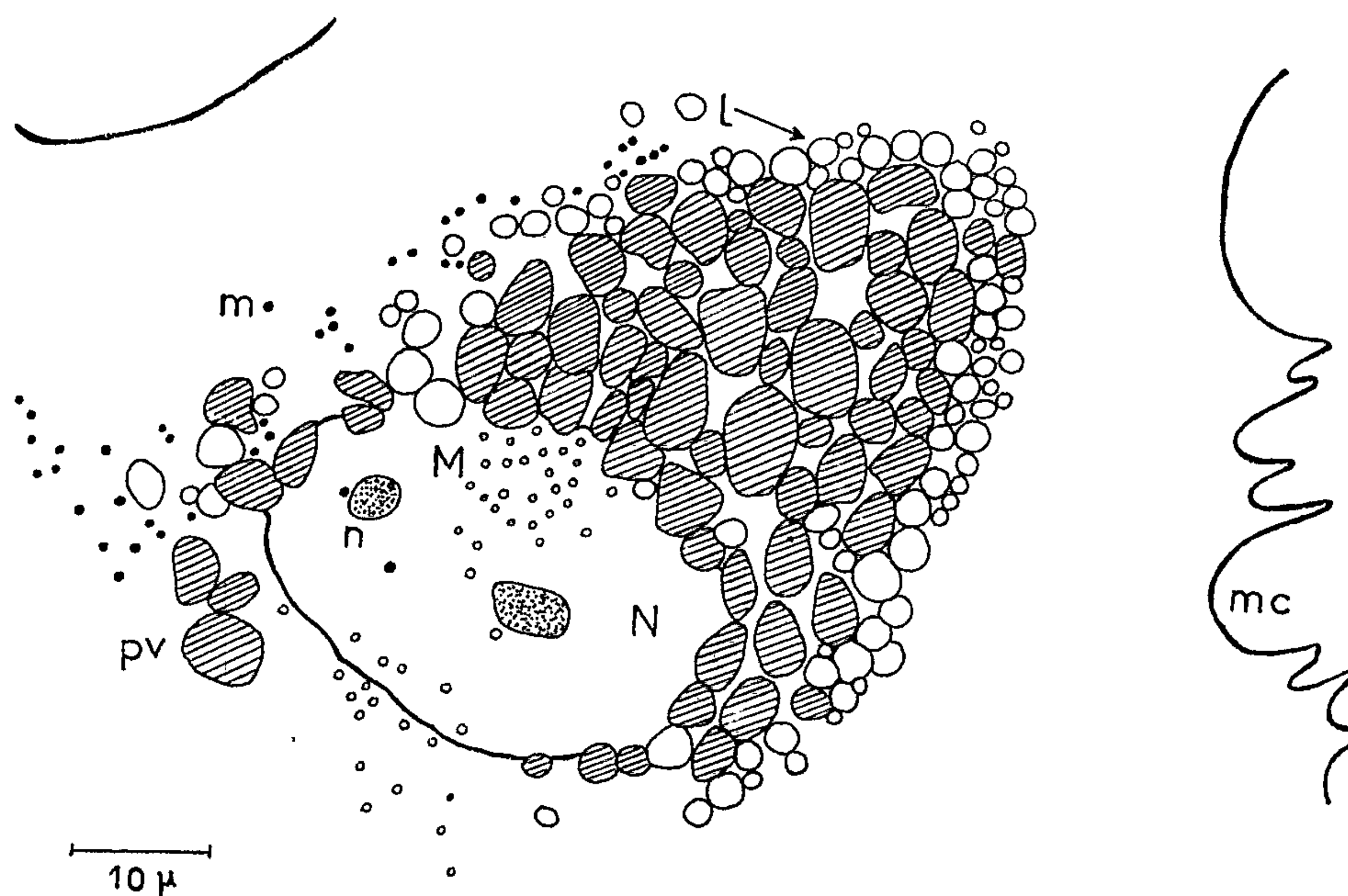
L'assimilation des granules métachromatiques à des vésicules golgiennes, aux lysosomes et aux phagosomes a d'autre part été tentée et discutée [(3), (5), (6)]. La question reste encore ouverte mais les granules décrits par les auteurs belges semblent bien provenir des plaquettes vitellines dans les œufs d'Invertébrés.

Nous avons recherché la présence de telles granulations métachromatiques dans les cellules embryonnaires d'Amphibien en cours de différenciation, en culture *in vitro*. Ces cellules sont à la fois *somatiques* et *riches en vitellus*, et réunissent ainsi des caractéristiques structurales exprimées séparément dans les types cellulaires faisant l'objet des travaux antérieurs.

Les cellules de neurulas de *Pleurodeles waltlii* préalablement désagrégées ont été mises en culture en goutte semi-pendante selon la technique de Jones et Elsdale (8) déjà utilisée au laboratoire (9). Les colorations ont

été faites sur des cultures âgées de 5 à 11 jours dans une solution de bleu de toluidine dilué au 1/100 000 dans le milieu de culture, renouvelé à cette occasion. Comme les auteurs belges, nous avons observé ces colorations vitales selon deux méthodes, directe et différée.

Dans la première méthode, les cellules sont observées immédiatement après avoir été mises en contact avec le colorant. En 3 à 4 mn, on observe une métachromasie cytoplasmique diffuse et très faible qui disparaît au profit de granules intravacuolaires pendant que les plaquettes vitellines, elles-mêmes incluses dans des vacuoles, prennent également une teinte rose de plus en plus accentuée. Les globules lipidiques et les autres organites cytoplasmiques restent incolores, mais quelques cellules présentent



Région centrale d'une cellule embryonnaire isolée d'une neurula de *Pleurodeles*, après 6 jours de culture. Observation en lumière normale après coloration vitale au bleu de toluidine. Dessin exécuté d'après une photographie en couleur. *l*, lipides incolores; M, granules métachromatiques colorés en rouge; *m*, grains de mélanine; *mc*, membrane cytoplasmique; N, noyau; *n*, nucléoles; *pv*, plaquettes vitellines colorées en rose.

une brève coloration métachromatique (1 mn) au niveau de rares granules dispersés dans le cytoplasme, de la taille d'un grain de pigment; cette réaction est irrégulière, très fugace et instable. L'orthochromasie réapparaît au bout de 30 à 40 mn et marque le début d'altérations irréversibles. Cette coloration « directe » présente des caractères comparables à ceux des œufs d'Invertébrés, les plaquettes vitellines étant seules à présenter une réaction métachromatique caractérisée (granules α des auteurs belges dans leurs travaux initiaux).

Dans la seconde méthode, qui permet seule de voir les granules métachromatiques proprement dits (granules β des auteurs belges), on a laissé

agir le colorant pendant 2 h à l'obscurité avant d'observer les préparations. Dans ces conditions, les plaquettes vitellines sont roses comme dans le cas précédent, le contour des vacuoles est lui-même métachromatique, mais on observe en outre dans le cytoplasme un semis de granulations rouges ou pourpres. La présence de ces granules est constante quel que soit le type de cellules envisagé, leur nombre varie d'une cellule à l'autre et leur taille est très petite (0,1 à 0,3 μ), rarement plus importante (0,7 à 1 μ). Leur répartition présente deux variantes. Le plus souvent, ces granules sont groupés en zones denses localisées sur le noyau ou à sa proximité (*fig.*), ou parfois dans une région cytoplasmique plus éloignée, au milieu des chondriosomes. Ceci n'exclut pas la présence de quelques granules isolés dans le cytoplasme. Dans les cas les moins fréquents, cette dispersion des granules atteint les régions les plus éloignées du noyau et la zone nucléaire elle-même ne montre que des granules clairsemés.

Il convient de noter que le nombre de « métagranules » semble augmenter avec l'âge de la culture et la résorption du vitellus. Les granules sont plus nombreux dans les cellules dont les plaquettes sont presque entièrement digérées.

Enfin, on a pu observer en quelques cas des granules pourpres accolés aux plaquettes vitellines intravacuolaires. D'autres granules peuvent se disposer à la périphérie de certaines vacuoles. La coloration disparaît au bout de 20 à 30 mn, et l'examen en contraste de phase ne permet pas de retrouver les métagranules ni d'ailleurs de les voir avant la coloration, alors que les autres constituants cytoplasmiques, surtout le vitellus, sont au contraire fortement contrastés. Ceci permet donc de distinguer les métagranules des autres organites cytoplasmiques, bien que leur origine à partir du vitellus soit plausible d'après les faits exposés. D'autre part, à la différence de ce qui a été observé dans l'œuf de *Barnea* par exemple [3], nous n'avons pas noté d'atténuation de la métachromasie des plaquettes vitellines dans la coloration différée, par rapport à celle qu'on observe après coloration directe. Un transfert du colorant des plaquettes aux métagranules [3] ne peut donc être affirmé ici, d'autant plus que la coloration de ces derniers disparaît alors que celle des plaquettes vitellines persiste. Les réactions cytochimiques préliminaires que nous avons faites ont permis de retrouver certains des caractères fondamentaux attribués aux métagranules. La réaction de Gomori met en évidence de fines granulations qui traduisent la présence de phosphatase acide et montrent les deux types de répartition notés pour les métagranules *in vivo*. La réaction du PAS, caractéristique des mucopolysaccharides, est positive, bien que faible, au niveau de petits grains dont la répartition est également semblable à celle des métagranules. Elle colore aussi les plaquettes vitellines [10]. Cette positivité persiste après action de l'amylase salivaire.

En conclusion, les cellules embryonnaires d'Amphibien en cours de différenciation renferment des granulations métachromatiques du type décrit

précédemment dans des œufs indivis ou en segmentation de divers Vertébrés et Invertébrés, et dans les fibroblastes d'embryon de poulet en culture *in vitro*. Dans le cas présent, l'origine exacte, l'évolution et le rôle de ces granulations devront faire l'objet d'une étude détaillée, en liaison avec celle de la digestion intracellulaire des plaquettes vitellines. La présence de ces granules métachromatiques apparaît en tout cas dès maintenant comme un caractère de plus en plus général des cellules animales.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) A. M. Dalcq, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1408.
(2) J.-J. Pasteels et J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 115.
(3) J.-J. Pasteels et J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 319.
(4) J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 525.
(5) A. Flaxman et J. Mulnard, *Arch. Biol.*, 72, 1961, p. 573.
(6) A. M. Dalcq, *Ciba Found. Symp. Lysosomes*, 1963, p. 226.
(7) J.-J. Pasteels et E. de Harven, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 415.
(8) K. W. Jones et T. R. Elsdale, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 135.
(9) A. M. Duprat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4358.
(10) S. Ohno, S. Karasaki et K. Takata, *Exp. Cell Res.*, 33, 1964, p. 310.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE. — *Caractères du diabète sucré provoqué chez le Chien par la perfusion d'adrénaline dans le sang irriguant le pancréas.* Note (*) de M. **Auguste Loubatières** et Mlle **Marie-Madeleine Mariani**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Après avoir rappelé que l'adrénaline perfusée dans le sang qui irrigue le pancréas détermine des lésions profondes des îlots de Langerhans, les auteurs décrivent les caractères du diabète sucré qui fait suite à ces altérations insulaires. Des conclusions pathogéniques sont données concernant le diabète humain.

Nous avons rapporté dans une Note précédente [1] que la perfusion d'adrénaline pendant 2 à 6 h dans l'artère pancréatico-duodénale provoquait chez le Chien des lésions cellulaires profondes des îlors de Langerhans qui s'accompagnaient et étaient suivies de troubles importants du métabolisme glucidique.

Dans cette série d'expériences qui porte sur neuf chiennes âgées de 1 à 4 ans, la perfusion était assurée par la voie de l'artère gastro-épiploïque droite branche de l'artère pancréatico-duodénale. Sous anesthésie, l'une des extrémités d'un long cathéter était assujettie aux parois de cette artère. Quant à l'autre extrémité, elle était amenée à traverser la cavité abdominale et la paroi de l'abdomen, puis à cheminer dans le tissu cellulaire sous-cutané pour atteindre la région interscapulaire de l'animal. Le cathéter était alors branché grâce à un harnais spécial sur un dispositif extrêmement souple qui permettait, si on le désirait, de poursuivre la perfusion pendant plusieurs heures ou plusieurs jours alors que l'animal était réveillé et libre de tous ses actes.

A l'instar de ce que nous avons réalisé dans nos expériences précédentes, la perfusion a été limitée au territoire irrigué par l'artère pancréatico-duodénale, par suppression chirurgicale du « processus uncinatus » ainsi que de la portion splénique de la glande. Il demeurait donc *in situ* 45 à 50 % de la glande pancréatique, quantité qui est largement suffisante pour assurer correctement la régulation de la glycémie si le tissu est normal.

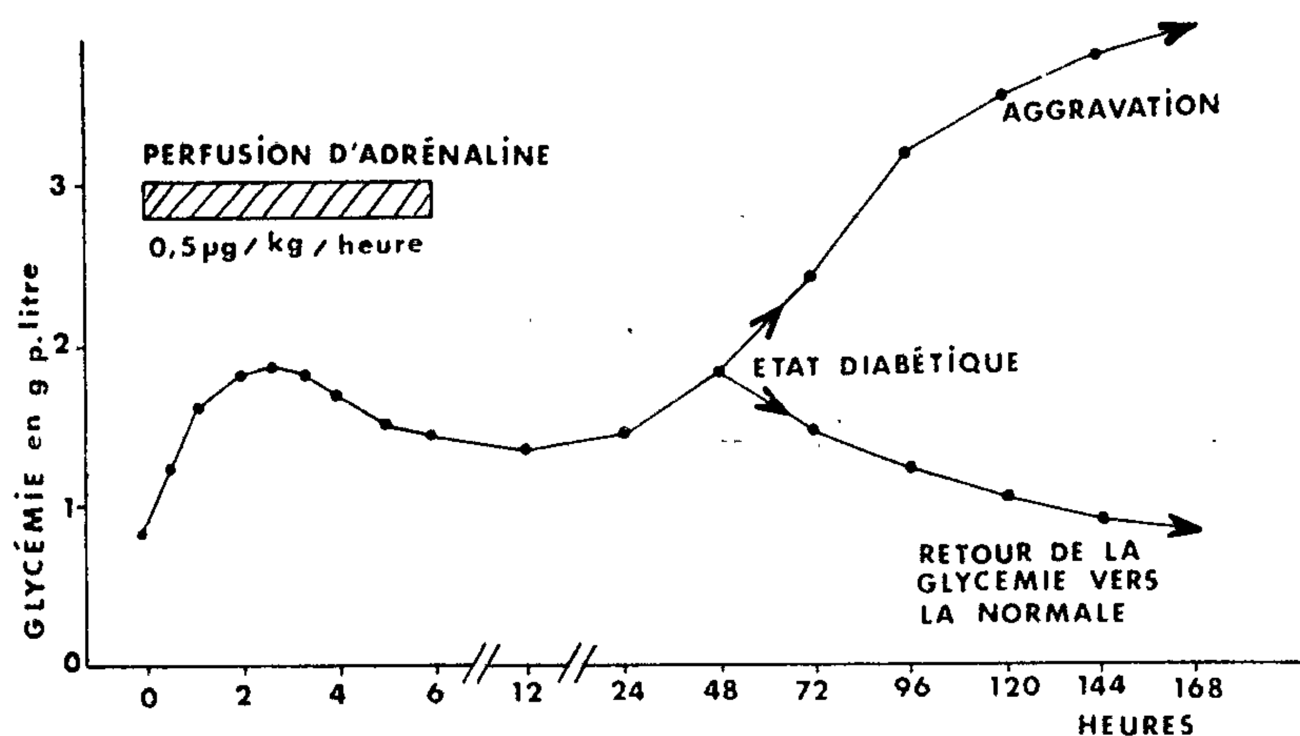
La perfusion d'adrénaline a été poursuivie à la dose et au rythme de 0,5 γ par kilogramme d'animal et par minute au cours de périodes variant suivant les animaux de 3 à 6 h.

L'analyse des biopsies pancréatiques successives effectuées après fixation dans le liquide de Bouin et coloration par la méthode de Heidenhain-Azan qui est la plus adéquate pour le pancréas du Chien, a mis en évidence l'existence de lésions insulaires profondes identiques à celles que nous avons décrites dans notre Note précédente [1] et d'autant plus intenses que la durée de la perfusion a été plus longue.

L'analyse de la régulation glycémique a permis de constater que la perfusion d'adrénaline s'accompagnait d'une élévation du taux du sucre sanguin

(maximum : 1,80 g de glucose par litre) avec tendance au retour vers la normale dès que la perfusion cessait (*fig.* 1).

Dans les deux jours consécutifs cependant, l'hyperglycémie et une légère glycosurie persistaient. Deux types d'évolution qui se décidaient dans les 48 h après l'arrêt de la perfusion ont été alors constatés : soit l'augmentation de l'hyperglycémie et de la glycosurie avec insaturation d'un diabète intense et persistant à jeun (un tiers des animaux), soit restauration progressive de la glycémie au taux normal à jeun et disparition de la glycosurie (deux tiers des animaux).



Cette figure représente le comportement glycémique moyen de neuf chiennes soumises à la perfusion d'adrénaline (0,5 µg/kg/mn) dans l'artère gastro-épiploïque droite, branche de l'artère gastro-duodénale. Chez six animaux la glycémie est retournée au niveau normal 168 h après le début de l'expérience. Trois ont présenté un diabète intense et persistant; ils avaient été perfusés pendant 6 h.

Chez les animaux atteints de diabète persistant à jeun, les îlots de Langerhans et en particulier les cellules β étaient profondément altérées. Chez les animaux en voie de guérison, il nous a été possible de déceler les causes de cette évolution favorable en effectuant des biopsies pancréatiques un mois après l'arrêt de la perfusion. La présence de multitudes d'îlots de Langerhans néoformés, petits, très actifs, en voie de développement et riches en cellules β insulino-sécrétrices saines a été constate. Ces îlots naissaient indiscutablement aux dépens des cellules des canalicules excréteurs terminaux qui par ailleurs étaient dilatés.

Ces expériences constituent donc une nouvelle preuve des possibilités que possède l'organisme de donner naissance à partir de certaines cellules de son appareil exocrine à des cellules endocrines insulino-sécrétrices. C'est essentiellement par ce mécanisme que se constituent et se développent les capacités de résistances de l'organisme aux agents diabétogènes et que se rétablit la régulation glycémique. Ceci démontre que le processus de néoformation des cellules β insulaires n'est pas seulement l'apanage du stade embryonnaire mais qu'il peut se manifester au stade adulte de l'individu.

On doit donc interpréter nos expériences comme démontrant que l'*élévation du taux de l'adrénaline expérimentalement provoquée dans le sang qui irrigue le pancréas détermine chez le Chien un diabète sucré qui, incontestablement, est d'origine pancréatique.* Ce diabète *a pour substrat les lésions des cellules β des îlots de Langerhans.* Dans la minorité des cas les lésions sont si profondes que le diabète produit est intense et persistant. Dans la majorité des cas, les lésions des îlots de Langerhans, bien que graves, ne paraissent pas atteindre d'une manière irréversible les éléments cellulaires qui sont susceptibles de devenir les origines de nouvelles cellules β et de nouveaux îlots. Dans ces cas, la régénération des cellules éventuellement épargnées et la néoformation insulaire expliquent la tendance à la guérison.

Cette dernière constatation donne une explication satisfaisante du fait que le diabète sucré des sujets humains atteints de phéochromocytome (tumeur chromaffine qui sécrète des quantités considérables d'adrénaline et de nor-adrénaline) guérisse dans la majorité des cas après ablation totale de la tumeur.

Le comportement des animaux atteints de ce nouveau diabète pancréatique provoqué par l'adrénaline souligne en outre pour la première fois, le rôle essentiel et brutal que peuvent avoir les réactions médullo-surrénales et l'adrénalino-sécrétion excessives dans le déterminisme pathogénique du diabète sucré humain.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 220.

(*Laboratoire de Physiologie appliquée et de Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine de Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Données préliminaires sur les acides biliaires au cours de la vie fœtale et néonatale du Rat blanc.* Note (*) de M. **Maurice Lambiotte** [1], transmise par M. Étienne Wolff.

Si l'on prend comme témoin la quantité d'acide cholique trouvée dans le fœtus, les activités enzymatiques assurant la transformation du cholestérol en acides biliaires conjugués ne sont décelables que tardivement à la fin de la vie intra-utérine du Rat, pour accuser une augmentation soudaine peu avant la mise-bas.

On possède peu de données sur la sécrétion de la bile chez le fœtus des Mammifères. En particulier, la date d'apparition des acides biliaires n'est pas connue. Cette précision aurait pourtant un triple intérêt : elle renseignerait sur le catabolisme stérolique avant la naissance, elle indiquerait le moment à partir duquel des acides biliaires se trouvent dans le tube digestif au contact de la muqueuse intestinale et, surtout, elle définirait le stade de l'hépatogenèse auquel se manifestent les activités enzymatiques assurant le passage du cholestérol aux acides biliaires conjugués.

Nous avons abordé cette étude chez le Rat blanc en cherchant à détecter au cours du développement fœtal, l'acide biliaire principal de l'animal adulte : l'acide cholique.

Méthodes. — Cet essai porte sur des rattes Wistar WAG et CF. La date de l'accouplement est déterminée par la présence de spermatozoïdes dans le frottis vaginal. Les femelles sont sacrifiées par décapitation à divers stades de la gestation. On prélève immédiatement les fœtus dont on isole le foie et le tractus digestif total. Ces organes sont broyés et extraits par l'alcool éthylique bouillant.

L'acide taurocholique est détecté par chromatographie en couche mince à deux dimensions sur gel de silice (plaque 20×20 cm, couche de silicagel G de 0,25 mm) en utilisant successivement trois systèmes de solvants : mélange éther éthylique/ acide acétique 99/1, puis la phase supérieure du mélange toluène/acide acétique/eau 10/10/1 dans un premier sens, et, enfin, perpendiculairement, le mélange toluène/alcool méthylique/acide acétique 60/60/3.

La recherche de l'acide cholique, sans s'attacher à préciser ses combinaisons éventuelles, permet une meilleure purification, donc une détection plus sensible. Elle nécessite une hydrolyse préalable des extraits alcooliques par la potasse aqueuse 2 N pendant 6 h au bain-marie bouillant. La majeure partie de l'insaponifiable est extraite à contre-courant par l'éther de pétrole à pH 10,0 en milieu hydroalcoolique 50/50. L'alcool éthylique est évaporé; l'hydrolysat, acidifié par HCl, est extrait par l'éther éthylique. Le résidu d'évaporation des extraits éthérés, lavés par l'eau distillée, est repris par l'acétone. La solution acétonique est examinée

par chromatographie à deux dimensions en couche mince (silicagel G selon Stahl, couche de 0,25 mm d'épaisseur, plaque de 20 × 20 cm) en utilisant successivement comme solvants les deux premiers systèmes du paragraphe précédent.

Les acides biliaires sont détectés par leur fluorescence aux rayons ultraviolets après pulvérisation de H_2SO_4 à 50 % et chauffage ; nous avons également utilisé le réactif anisaldéhyde/acide acétique/acide sulfurique 0,5ml/50ml/1ml conseillé par Kritchevsky [2]. Pour faciliter le repérage de l'acide cholique dans l'échantillon à examiner, on dépose sur la ligne de départ pour chaque système de solvant une prise d'acide cholique standard comme témoin.

Le dosage spectrophotométrique de l'acide cholique est effectué selon la technique antérieurement mise au point [3].

La méthode d'hydrolyse, de purification et d'extraction n'entraîne pas de pertes comme nous l'avons vérifié sur un échantillon de 125 μg d'acide taurocholique.

Résultats. — Les résultats préliminaires figurent dans le tableau.

Age à partir de l'accouplement.	Fœtus prélevés *in utero*. N°s des portées.	Nombre d'animaux.	Acide cholique total en microgrammes par fœtus.
18e jour	WAG 5	7	Absent
20e »	WAG 6	7	Présence douteuse
	Wag 25, 26, 27, 28	18	Absent
21e »	WAG 1	5	Moins de 10 μg
	WAG 3	5	
	WAG 8	11	
	WAG 7, 13, 14, 15	29	
22e »	WAG 23 :		
	Sacrifice immédiat	5	192
	Après 3 h 30 à 32°C	5	209
	CF 23 :		
	Sacrifice immédiat	6	160
	Après 3 h 30 à 32°C	5	149
	CF 8 :		
	Sacrifice immédiat	5	196
	Après 3 h 30 à 32°C	5	190
Ratons nouveau-nés tués au 23e jour.			**Acide cholique total en microgrammes par raton.**
Nés au 22e jour	Wag 11 :		
	Sacrifiés après 15 h	4	405 [a]
	» » 24	4	309 [a]
» 23e »	CF 2	3	236 [b]
» 23e »	WAG 20 :		
	Sacrifice immédiat	3	304
	Après 6 h à 37°C	2	305 [c]

[a] Nourris.
[b] Mise-bas laborieuse.
[c] Jeûne.

La présence d'acide cholique n'a pu être révélée dans les organes digestifs du fœtus avant le 21[e] jour du développement, c'est-à-dire la veille ou l'avant-veille de la mise-bas. A ce stade, on n'en trouve que de très faibles quantités, inférieures à 10 μg dans le tractus digestif total et à 3 μg dans le foie. Cette quantité augmente brusquement pour atteindre 200 μg environ par fœtus sacrifié *in utero* au 22[e] jour de la gestation. Cette augmentation se poursuit au début de la vie post-natale : chez le raton nouveau-né sacrifié au 23[e] jour après l'accouplement, on dose de 300 à 400 μg d'acide cholique après hydrolyse, que les petits soient nés de la veille ou le jour même.

Nous avons vérifié par chromatographie en couche mince que cet acide cholique se trouve sous forme de son tauroconjugué.

Discussion. — L'impossibilité de mettre l'acide cholique en évidence avant le 21[e] jour de gestation de la ratte plaide en faveur de l'incapacité du foie fœtal à transformer le cholestérol en acides biliaires avant cette date. Toutefois, il reste une autre interprétation : faute de pouvoir s'écouler dans le tractus digestif du fœtus, les acides biliaires élaborés par le foie fœtal passeraient dans le sang et, à travers le placenta, gagneraient la circulation maternelle. Quelle qu'en soit la raison, immaturité du parenchyme ou manque d'organisation du système excréteur intra- et extrahépatique, l'apparition tardive des acides biliaires au cours de la vie intra-utérine du rat nous semble démontrée.

Leur brusque augmentation *in utero* à partir du 22[e] jour constitue une autre caractéristique. Elle s'accuse au 23[e] jour sans que la tétée puisse être mise en cause : on dose les mêmes quantités d'acide cholique total chez les ratons venant de naître et chez ceux nés de la veille et nourris par la mère pendant les premières 24 h.

Ni l'apparition des acides biliaires à la fin de la vie intra-utérine, ni leur accroissement brutal lors du terme ne sont en relation avec le remplacement du tissu hématopoïétique du foie par les cellules parenchymateuses. L'évolution de ces deux types cytologiques, en effet, suit un cours linéaire, régulier et sans à-coups, entre le 17[e] jour de la gestation et le 5[e] jour après le part ([4]). Par contre, nos résultats suggèrent une maturation biochimique du parenchyme hépatique en liaison avec les phénomènes provoqués par l'approche de la mise-bas chez la mère, chez le fœtus et au niveau du placenta.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) Avec la collaboration technique de M. Joseph Kandé.

(²) D. Kritchevsky, D. S. Martak et G. H. Rothblat, *Anal. Biochem.*, 5, 1963 p. 388.

(³) M. Lambiotte, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 1023.

(⁴) I. T. Oliver, W. F. C. Blumer et I. J. Witham, *Comp. Biochem. Physiol.*, 10, 1963, p. 33.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la lumière sur la croissance et la morphogenèse des têtards d'*Alytes *à hypophyse extirpée et regreffée.* Note (*) de M. **Pierre Disclos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypophysectomie supprime les actions auxogène et métamorphogène de la lumière chez le têtard d'*Alytes*. La pituitaire regreffée, excitée ou non par la lumière, semble devoir échapper au contrôle de l'hypothalamus, provoquant de fortes croissances somatiques, mais laissant déprimée la fonction thyroïdienne métamorphogène.

Nos précédentes recherches nous ont permis d'établir que chez le têtard d'*Alytes* : l'accélération de la morphogenèse par illumination permanente ([1]), supprimée par ablation du diencéphale ([2]), est rétablie par sa réimplantation. L'action régulatrice de la lumière sur la morphogenèse, nette sur des animaux entiers ou à diencéphale regreffé, disparaît chez les diencéphaloprives (persistance de caractères larvaires, après test thyroxine) ([3]).

Vraisemblablement l'hypophyse doit constituer un maillon important de cette chaîne photosensible. Nous avons pratiqué sur des animaux de stade B_1, l'ablation de l'hypophyse selon une technique spécialement adaptée au têtard. Nous avons soumis des animaux ainsi opérés à une illumination permanente. Après 6 mois de lumière continue, les animaux hypophysectomisés, restés très pâles, ont pris légèrement plus de poids que les opérés non éclairés. Cette différence est cependant très peu marquée (poids moyen supérieur de 0,5 g seulement). Les animaux, éclairés ou non, n'ont pas varié de stade (B_1). Il semble que nous ayons interrompu la chaîne photosensible, mais cette fois au niveau hypophysaire.

Tests « thyroxine » (1/20 millions) *sur animaux hypophyséoprives.* — Survie plus longue que celle d'animaux prosencéphaloprives soumis à la même épreuve. Mort : 70 jours (au lieu de 60) après le début du traitement. Pattes antérieures apparues, mais régression caudale non obtenue. L'apport lumineux n'empêche pas la persistance de caractères larvaires (branchies devenues secondairement externes).

Greffes compensatrices. — Nous avons pratiqué en septembre une hypophysectomie sur des animaux de stade B_1. L'hypophyse extraite avec précaution, est replacée dans la cavité du troisième ventricule.

Parmi les lots ainsi opérés (mortalité nulle), certains sont placés sous lumière permanente, d'autres soumis à un test thyroxine.

a. Par rapport aux animaux témoins-opérés-à-blanc (pour éliminer l'influence du choc opératoire), les animaux à hypophyse regreffée prennent rapidement du poids (poids moyen sensiblement triplé en 3 mois, multiplié par 1,5 chez les témoins). On note également chez les porteurs de greffe une forte avance de stade par rapport aux témoins. La pigmentation des opérés est foncée.

b. Les animaux placés sous lumière montrent des phénomènes de croissance encore plus nets, et entrent dans la dernière phase de la métamorphose (stade F), 5 mois après l'opération (début février), alors que les témoins entiers sont seulement aux stades C ou D. Cependant ce n'est qu'en mai que, chez certains animaux, la régression caudale est totale. Si la greffe hypophysaire a apporté une certaine stimulation somatique, elle n'à pas empêché un léger déficit thyroïdien de s'établir. L'exposition à la lumière n'a fait qu'accentuer la croissance somatique mais n'a que peu diminué ce déficit thyroïdien. Ces faits paraissent apporter un argument supplémentaire en faveur de l'existence de deux fonctions thyroïdiennes, l'une auxogène somatique, l'autre métamorphogène ([4]). L'action de la lumière sur le soma est rétablie, mais son influence sur la métamorphose proprement dite est plus discrète, passant ainsi au second plan. L'influence de la lumière sur la thyroïde semble nécessiter l'intégralité des liaisons hypophyso-diencéphaliques. Le blocage chimique de la thyroïde, par le thiouracile, est à comparer avec le blocage partiel observé lors de la greffe de l'hypophyse : des animaux entiers thiouracilés (800 mg/l) et exposés à la lumière permanente montrent, en effet, de très fortes croissances somatiques (de 3,5 cm au début du traitement à près de 10 cm, 9 mois après). Dans les deux cas, l'intégralité de la fonction auxogène somatique semble respectée, d'où les fortes croissances enregistrées, tandis que la métamorphose est sensiblement différée. La lignée germinale de ces animaux est en cours d'étude.

Effet d'un traitement thyroxinien combiné à la lumière permanente sur divers types d'opérés.

	Nombre de jours après lesquels on note			
	1er signe de réaction à la thyroxine.	résorption caudale totale.	mort.	Persistance de caractères larvaires.
Témoins normaux............	8	20	–	0
Prosencéphaloprives..........	15	–	60	+
Prosencéphale regreffé.........	16	40	–	0
Hypophyséoprives............	16	–	70	+
Hypophyse regreffée..........	14	42	–	0

c. Les tests thyroxine, effectués sur des animaux à hypophyse regreffée et placés sous lumière permanente, montrent que la régression caudale est possible. On apporte ainsi un complément d'hormone thyroïdienne qui rend la métamorphose complète possible et la lumière retrouve son action régulatrice. Il n'y a persistance d'aucun caractère larvaire ni aucune déformation morphogénétique.

Un contrôle histologique des opérations a montré :

a. que l'ablation de l'hypophyse est totale;

b. que les greffons sont, soit rejetés hors du ventricule, reposant sur le toit du diencéphale, soit demeurés dans le troisième ventricule, ayant pris alors des relations avec la paroi nerveuse. Les greffons sont fortement vascularisés;

c. que les cellules constituant le greffon, très petites et pauvres en cytoplasme, ont gardé une organisation en cordons, caractéristique de la structure hypophysaire; les méthodes histologiques classiques permettent de distinguer de nombreuses cellules somatotropes, mais aussi quelques cellules fortement basophiles, en majeure partie thyréotropes;

d. la présence de nombreux grains de neurosécrétion dans l'ancien infundibulum et quelques inclusions fuschinophiles au voisinage des greffons. Certaines neurosécrétions ont pu, par conséquent, modifier leurs trajets.

Cette série d'expériences montre que, dans la chaîne complexe des récepteurs photosensibles, le maillon hypophysaire, indispensable, peut être déplacé sans que l'action de la lumière soit supprimée. Les greffons hypophysaires sont relativement indépendants de l'hypothalamus qui semble être surtout, dans le cas étudié, un centre freinateur de la croissance somatique.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Disclos, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1277.
(2) P. Disclos, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 280.
(3) P. Disclos, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1383.
(4) Chr. Rémy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2912.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Structure fine des cellules interstitielles du cyclostome* Lampetra planeri. Note (*) de M. **Ernest Follénius**, transmise par M. Étienne Wolff.

La cytologie fine des cellules interstitielles du testicule de *Lampetra planeri* étudiée au microscope électronique présente les mêmes caractéristiques générales que celles des cellules interstitielles chez les autres Vertébrés. Il s'agit de cellules à réticulum endoplasmique très abondant, à mitochondries à tubules internes, et contenant des inclusions lipidiques plus ou moins abondantes. D'autres inclusions osmiophiles à contours plus réguliers ont également été observées.

La structure submicroscopique des cellules interstitielles est maintenant connue chez plusieurs espèces appartenant à différentes classes de Vertébrés (Follénius, 1964) [1]. Ces cellules, auxquelles on attribue depuis les recherches de Bouin et Ancel (1903) [2] la synthèse et l'excrétion des stéroïdes testiculaires, présentent un certain nombre de caractères cytologiques communs.

Il s'agit de cellules à cytoplasme dense renfermant des grains de Palade nombreux. Le réticulum endoplasmique présente un développement caractéristique. Il est constitué d'un grand nombre de vésicules sphériques à diamètre assez constant dont le contenu est peu osmiophile.

Les mitochondries sont, sauf exception (Christensen et Fawcett, 1961) [3] munies de membranes internes tubulaires. La matrice mitochondriale est en général dense, mais chez certaines espèces (Lebistes : Follénius, 1964) [1] d'assez grandes variations de densité ont été observées. Le noyau ne présente aucune particularité.

Cette unité de la structure fine des cellules interstitielles des différents Vertébrés apporte un nouvel argument en faveur de leur homologie. Il nous a paru intéressant d'étudier le testicule de la Lamproie, espèce peu évoluée, qu'on compte parmi les formes les plus primitives des Vertébrés. On pouvait en effet se demander dans quelle mesure, cette espèce, dont bien des mécanismes endocrines restent encore à préciser (Dood, 1960) [4] possède des cellules analogues aux cellules interstitielles des autres Vertébrés.

Une étude histologique récente (Chieffi, 1962) [5] montre que les cellules intertubulaires des Lamproies possèdent les caractères histologiques et histochimiques des cellules interstitielles. Elles sont groupées en îlots et leurs inclusions sont soudanophiles et Schultz et Baker positives.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Cellules interstitielles dans les espaces conjonctifs du testicule de *Lampetra planeri*. Inclusions lipidiques importantes. (G × 11 000.)

Fig. 2. — Structure du cytoplasme et des organites cytoplasmiques. Mitochondries avec tubules internes. (G × 30 000.)

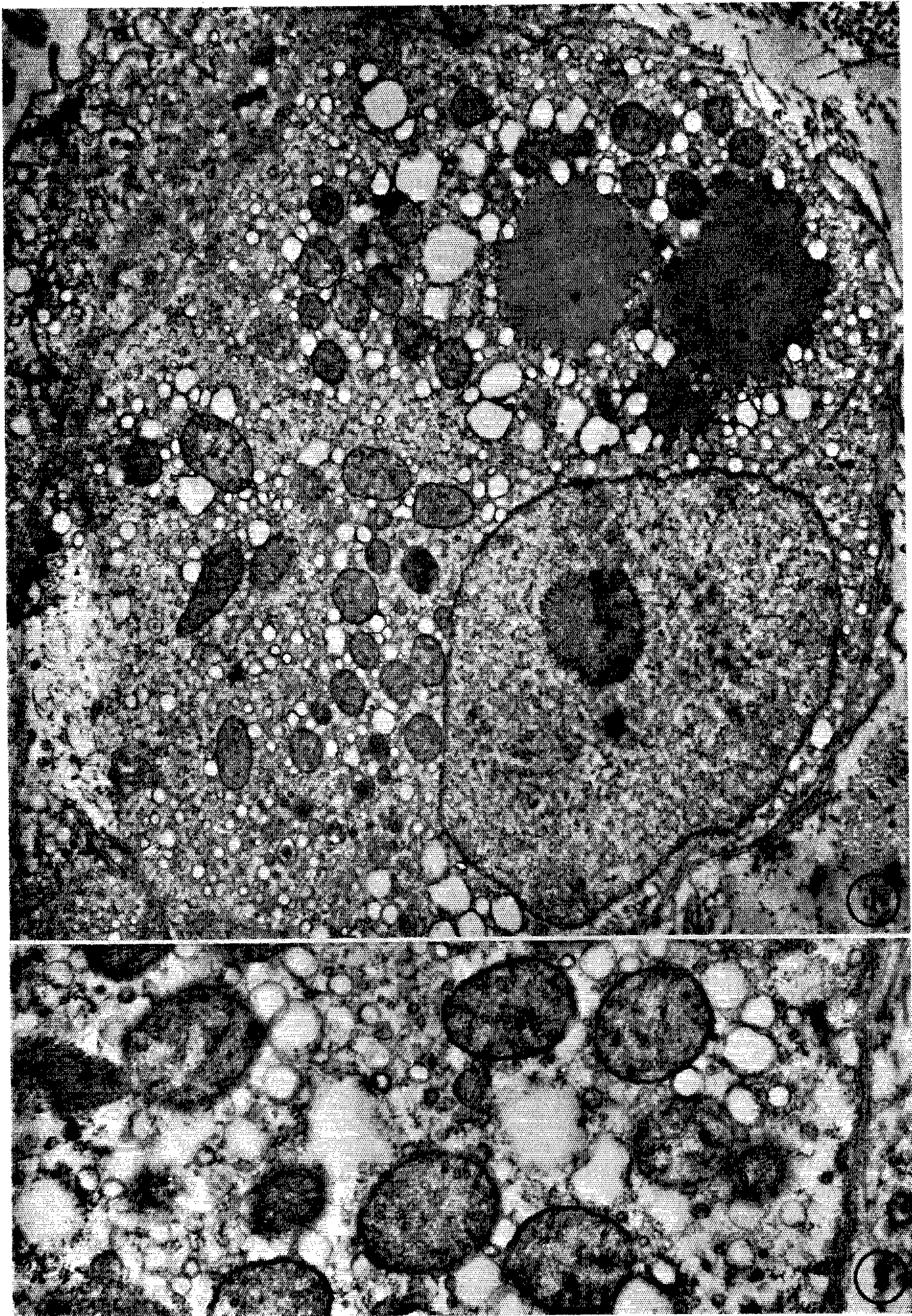


PLANCHE II.

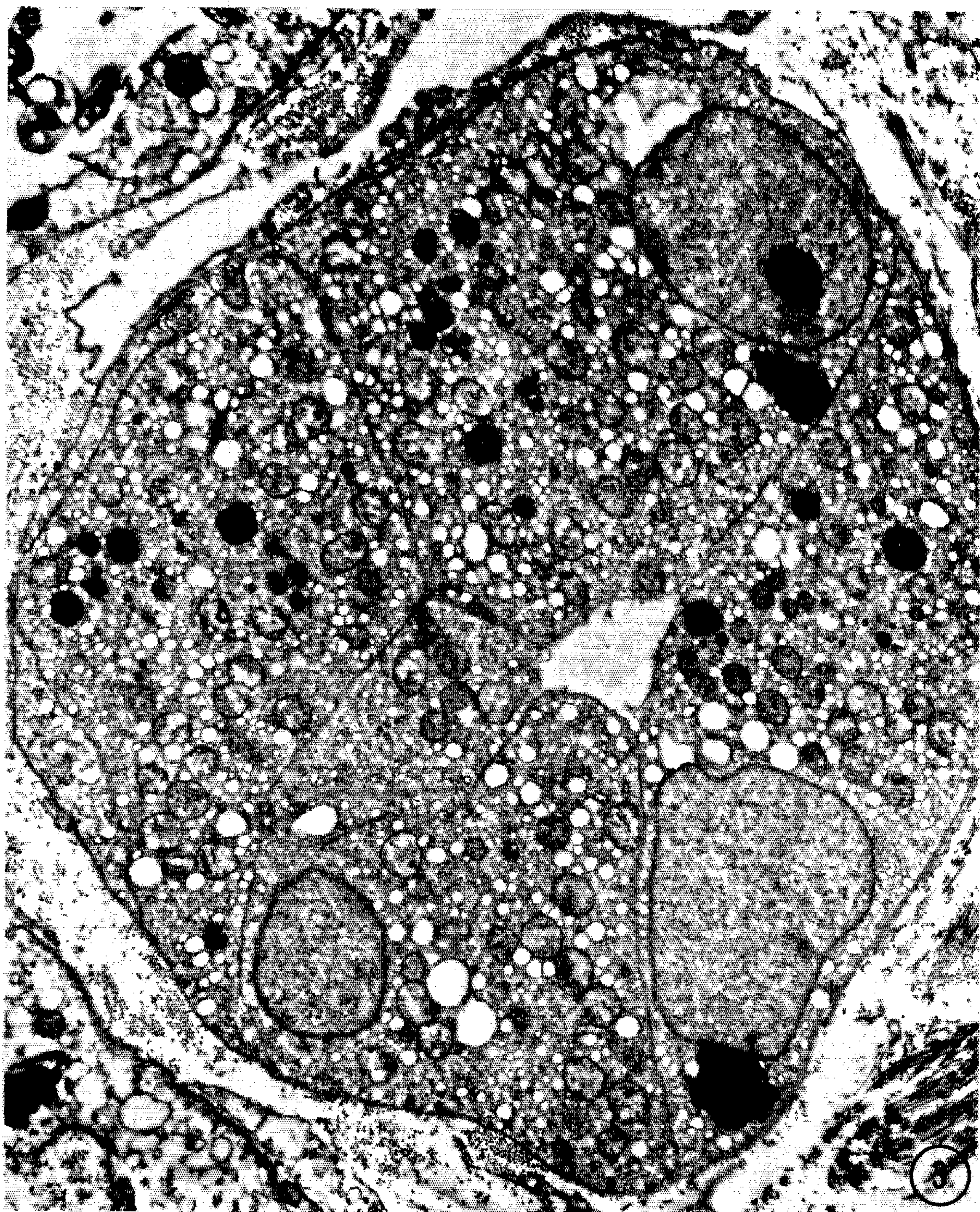


Fig. 3. — Groupe de cellules interstitielles disposées en tubule. (G × 10 000.)

Nous avons analysé la structure fine de ces cellules dans le testicule de *Lampetra planeri* prélevé au mois de mai et traité selon les techniques classiques (Follénius, 1964) [1].

Au microscope électronique, elles se reconnaissent aisément. Il s'agit de cellules à cytoplasme abondant présentant un aspect caractéristique. L'aspect vacuolaire décrit en histologie par Chieffi (1962) [2] résulte, comme le montre le microscope électronique, de la confluence d'un certain nombre de vésicules de taille submicroscopique dont le diamètre n'atteint que rarement 400 mμ. En général leur diamètre moyen se situe entre 160-200 mμ. Elles sont réparties dans toutes les parties de la cellule. Leurs membranes sont lisses et leur contenu peu osmiophile semble plus dense dans les petites unités. L'appareil de Golgi ne se distingue pas très nettement des autres zones cytoplasmiques. Il s'agit de groupes de vésicules circulaires, lisses, fines, ressemblant aux éléments du réticulum endoplasmique. En fait, il est difficile de délimiter exactement la zone de Golgi, qui est largement développée dans la zone périnucléaire.

La matrice cytoplasmique est assez dense, elle contient des grains de Palade libres souvent disposés en groupes ou en chaînettes. Ces derniers sont rarement associés aux vésicules. Dans aucune cellule nous n'avons pu trouver des formations ergastoplasmiques typiques (*fig.* 2).

Les cellules interstitielles de la Lamproie contiennent de nombreuses mitochondries ovoïdes. Leur matrice est nettement plus dense que celle du cytoplasme. La membrane interne envoie dans l'intérieur un certain nombre de tubules dont les profils transverses sont circulaires (*fig.* 2).

Les inclusions cytoplasmiques sont de deux types : certaines cellules (*fig.* 1-3) contiennent des inclusions lipidiques étoilées typiques, d'autres par contre renferment des globules de matériel osmiophile de taille très variable. En l'absence de renseignements sur la constitution chimique de leur contenu il est difficile de se prononcer sur leur nature et sur leur rôle.

Il semble cependant qu'on puisse attribuer aux inclusions lipidiques typiques (*fig.* 1) les réactions soudanophiles et Schultz positives. Notons l'absence d'inclusions protéiques analogues à celles décrites dans les cellules interstitielles de quelques Mammifères.

Le noyau ne présente pas de caractères spéciaux.

Cette description montre que la cytologie fine des cellules interstitielles de la Lamproie présente de nombreux points communs avec celle des cellules interstitielles des autres Vertébrés. Il apparaît que cette catégorie cellulaire est déjà nettement différenciée dans le testicule des Vertébrés les plus primitifs.

L'organisation de la glande interstitielle présente quelques particularités chez la Lamproie. Chieffi (1962) [5] avait décrit des structures tubulaires se trouvant au voisinage des amas de cellules interstitielles typiques.

D'après les documents histologiques il ne peut cependant pas donner une interprétation précise de la structure et de la fonction de ces formations. Au microscope électronique (*fig.* 3) elles sont constituées de cellules en tout point analogues aux cellules interstitielles elles-mêmes. La membrane bordant le tube ne présente aucune différenciation particulière. La lumière du tube ne représente qu'un espace intercellulaire agrandi (*fig.* 3). Il ne semble pas, d'après les images que nous avons étudiées, que cette organisation en tube implique une polarité sécrétoire.

Leur activité fonctionnelle n'est pas encore prouvée par des travaux expérimentaux, l'ablation des gonades étant très délicate en raison de l'extension de celles-ci. Chez *Lampetra fluviatilis* Knowles (1939) a cependant pu montrer que les hormones sexuelles étaient susceptibles d'accélérer l'apparition de certains caractères sexuels secondaires. D'après Dodd et coll. (1960) (7) l'hypophysectomie empêche la maturation des gonades et la différenciation des caractères sexuels secondaires, mais bien que Dodd et coll. (1960) (7) n'aient pas pu considérer la réaction des cellules interstitielles après hypophysectomie, il est permis de penser qu'elles interviennent, comme chez les autres Vertébrés, dans le contrôle des caractères sexuels secondaires.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) E. Follénius, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 228.
(2) P. Bouin et P. Ancel, *Arch. Zool.*, 4e série, 1, 1903, p. 437.
(3) A. K. Christensen et D. W. Fawcett, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 653.
(4) J. M. Dodd, in *Marshalls Physiology of Reprod.*, I, II, 1960, p. 417.
(5) C. Chieffi et V. Botte, *Rend. Inst. Scient. del Univ. di Camerino*, 3, 1962, p. 91-95.
(6) F. G. W. Knowles, *J. exp. Biol.*, 16, 1939, p. 535.
(7) J. M. Dodd, P. J. Evennett et C. K. Goddard, *Symposia of Zool. Soc. London*, 1, 1960, p. 77-103.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale et Département des Applications biologiques du C. R. N., Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Étude de la mise en place de la cuticule larvaire par l'hypoderme chez* Galleria mellonella *L.* (*Lépidoptère* Pyralidæ). Note (*) de M. **Roger Barbier**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'étude de la genèse du tégument larvaire de *Galleria mellonella* L. (Lépidoptère *Pyralidæ*) montre l'importance du cycle sécrétoire des cellules hypodermiques. La mise en place des matériaux se fait selon le principe d'une sécrétion cellule par cellule; ce mode conditionne le relief cuticulaire. Les matériaux destinés à l'exocuticule et à l'endocuticule sont indépendants et possèdent des structures provisoires qui seront remplacées secondairement par les structures définitives.

De nombreux auteurs ont souligné le rôle des cellules hypodermiques dans la formation du tégument des Insectes [Wigglesworth ([1]), ([2]); Lees ([3]); Richards ([4]); Locke ([5]); Hinton ([6])]. Mais, à notre connaissance, aucun travail cytologique n'a été entrepris pour suivre, dans le temps et de façon continue, les rapports des cellules hypodermiques et de la cuticule. Cette étude, entreprise sur les larves de *Galleria mellonella*, nous permettra de préciser certains points discutés de la mise en place de la cuticule par l'hypoderme et d'expliquer certains détails du relief tégumentaire.

Nous ne nous occuperons ici que des cellules hypodermiques banales et laisserons de côté les cellules trichogènes et toutes les cellules spécialisées.

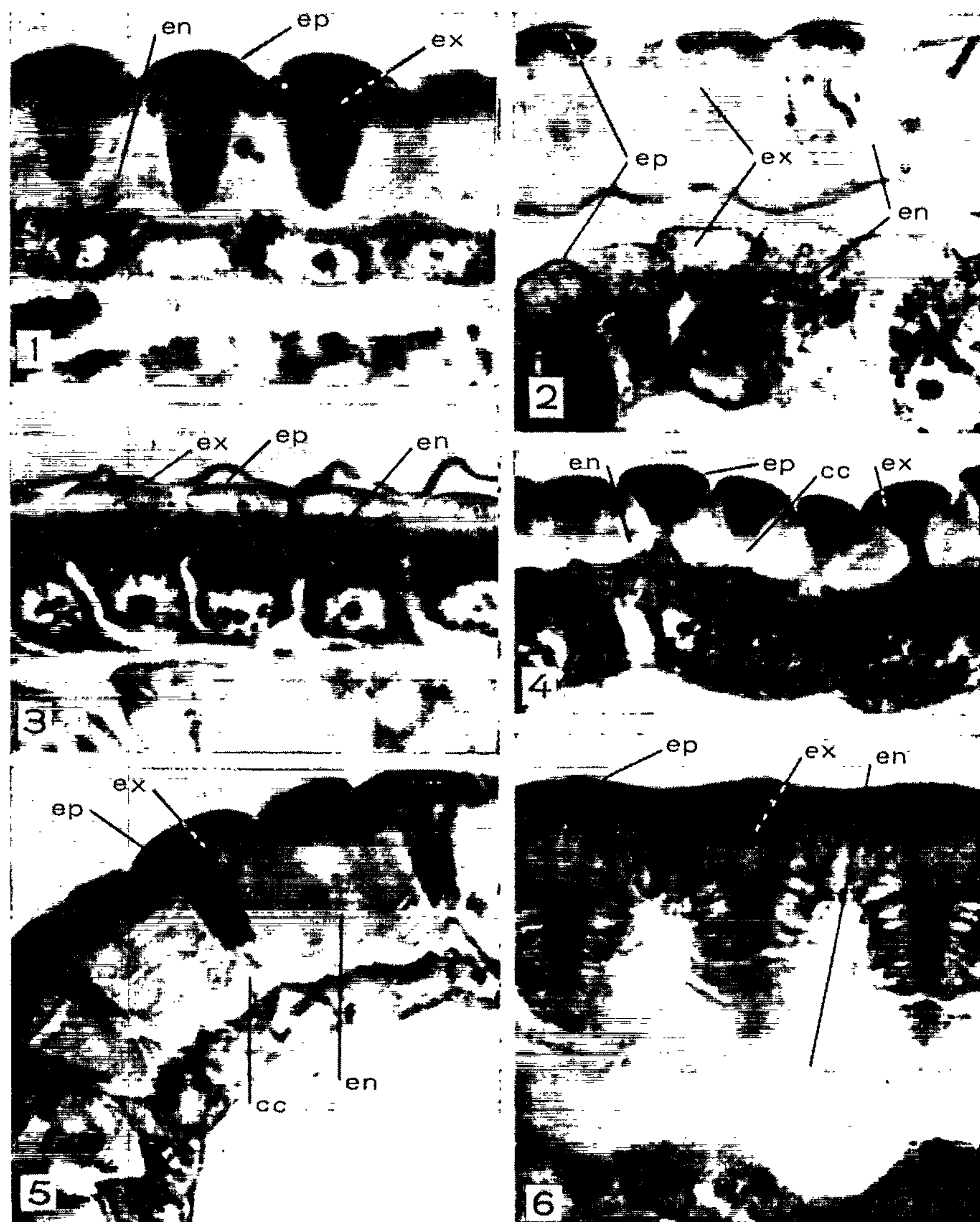
L'existence réelle d'un tégument larvaire s'étend sur deux stades successifs, entre deux phases mitotiques des cellules hypodermiques et les phénomènes de mue n'interviennent qu'après les phases initiales essentielles de la formation du tégument. C'est pourquoi, nous étudierons la genèse du tégument en partant d'une phase mitotique jusqu'à la phase mitotique suivante en distinguant deux périodes : l'une préexuviale, précédant la mue, la seconde postexuviale la suivant.

Résultats. — *a. Période préexuviale.* — Trois groupes de matériaux sont élaborés, cellule par cellule, immédiatement après la phase mitotique :

1. Des matériaux périphériques sont appliqués contre la membrane cytoplasmique devenue très convexe; ils constituent une couche uniforme recouvrant tout l'hypoderme et épousant le sommet globuleux de chaque cellule (*fig.* 2 et 3). Ils sont colorés en rouge très pâle par la triple coloration de Mallory et acquièrent progressivement, mais directement, le rouge vif de l'épicuticule définitive.

2. Sous la couche précédente, chaque cellule élabore une zone de matériaux presque incolores et possédant une structure striée verticalement. Ces derniers ne fusionnent jamais avec ceux des cellules voisines (*fig.* 2 et 3). Ils perdront leur structure striée qui deviendra homogène et ils prendront la coloration rouge de l'exocuticule peu de temps avant l'exuviation. Ces massifs d'exocuticule garderont leur individualité (*fig.* 4).

3. Juste au-dessus de chaque noyau, le cytoplasme, qui est séparé de celui des cellules voisines, est surmonté par une zone de matériel granuleux rouge qui fusionne avec celui des cellules voisines (*fig.* 2 et 3). Cette couche de matériel se transforme en une endocuticule bleue et stratifiée juste avant l'exuviation (*fig.* 4). Les strates de l'endocuticule ne sont pas formées en tant que telles à la surface des cellules hypodermiques comme l'ont



Mise en place du dernier tégument larvaire de *Galleria mellonella*.

Fig. 1, 2 et 3. — Larve de l'avant-dernier stade (période préexuviale). 1, aux 2/3 de l'avant-dernier stade; 2, à la fin de la période préexuviale; 3, immédiatement avant la dernière mue larvaire.

Fig. 4, 5 et 6. — Larve du dernier stade (période postexuviale); 2, 12 et 108 h après l'exuviation correspondant à la dernière mue. ep., épicuticule; ex., exocuticule; en., endocuticule; cc., cône cytoplasmique.

pensé certains auteurs, mais proviennent d'un matériel élaboré antérieurement et ne possédant pas immédiatement la structure lamellaire caractéristique de l'endocuticule définitive.

Les zones d'exocuticule traversent l'épaisse couche d'endocuticule et restent liées aux cellules responsables de leur formation (*fig.* 4 et 5).

b. Période postexuviale. — La phase sécrétoire, bien que ralentie, persiste toujours et l'on voit un important cône cytoplasmique relier chaque zone d'exocuticule à la cellule correspondante (*fig.* 4 et 5). L'existence de ces cônes cytoplasmiques nous fait comprendre comment l'exocuticule et l'endocuticule peuvent augmenter d'épaisseur simultanément, en recevant des matériaux en même temps et indépendamment, jusqu'à la fin de la période postexuviale sans modifier le plan établi lors de la période préexuviale.

La période postexuviale coïncide avec une rapide croissance pondérale des larves de *Galleria* qui entraîne à la fois un déplissement et une croissance du tégument. Au cours de cette croissance, l'épicuticule se déplisse jusqu'à devenir pratiquement plane (*fig.* 4 et 6). Les massifs d'exocuticule, isolés et correspondant chacun à une cellule hypodermique, augmentent de taille et s'écartent les uns des autres (*fig.* 4, 5 et 6).

Conclusion. — Notre étude du tégument larvaire de *Galleria mellonella* apporte les résultats suivants :

1. Elle confirme l'existence d'un cycle sécrétoire chez les cellules hypodermiques; l'activité continue de l'hypoderme, signalée par Kuwana [7], Kühn et Piepho [8], Dennell [9], est une activité cyclique s'étendant sur deux stades successifs.

2. *Nous avons montré chez* Galleria mellonella *que la mise en place du tégument larvaire se réalisait cellule par cellule*, mode déjà suggéré par un simple examen externe (réseau polygonal). Il correspond à un dépôt d'exocuticule donnant des sclérites élémentaires ou cellulaires. Nous rejoignons ainsi les observations anciennes qui ont suivi celles de Kölliker [10]. Pour l'endocuticule, la sécrétion, également indépendante initialement pour chaque cellule, formera une couche où les repères cellulaires disparaîtront. Les objections apportées par Richards [4] au principe d'une mise en place du tégument cellule par cellule ne nous paraissent pas valables pour *Galleria*, pas plus que la formation de l'exocuticule à partir de l'endocuticule proposée par Locke [5].

3. *Elle démontre que la mise en place et la structuration définitive d'un tégument larvaire résulte d'une double série de mécanismes qui tendent progressivement, les uns à la mise en place des matériaux, les autres à l'acquisition des structures définitives.* La période préexuviale correspond à l'activité sécrétrice maximale et à la mise en place pratiquement définitive des structures. A la période postexuviale, correspondent un apport de matériaux supplémentaires et un étalement du tégument.

L'épicuticule paraît acquérir très vite une structure voisine de son état définitif [ceci indépendamment de l'adjonction ultérieure de matériaux dans la période postexuviale; couche de cément décrite par Wigglesworth (11) et Way (12)].

La formation de l'exocuticule commence par le dépôt d'une sécrétion à structure provisoire (stries verticales incolores) qui paraît dépendre directement de l'activité du noyau.

Les matériaux de l'endocuticule apparaissent d'abord sous la forme d'une couche granuleuse. L'acquisition de la structure définitive est brutale et précède immédiatement l'exuviation.

Les modifications de structure et de coloration des deux couches prédominantes (exocuticule et endocuticule) témoignent de modifications chimiques importantes à la fin de la période préexuviale. L'existence des structures provisoires montre la nécessité d'une détermination précise de l'âge réel du tégument lors des études d'ultrastructure.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) V. B. WIGGLESWORTH, *J. Exp. Biol.*, 14, 1937, p. 364-381.
(2) V. B. WIGGLESWORTH, *J. Exp. Biol.*, 17, 1940, p. 180-200.
(3) A. D. LEES, *Disc. Faraday Soc.*, n° 3, 1948, p. 187-192.
(4) A. G. RICHARDS, *Minneapolis*, University of Minnesota Press, 1951.
(5) M. LOCKE, *J. Biophysic and Biochem. Cytol.*, 10, n° 4, Part 1, 1961, p. 589-618.
(6) H. E. HINTON, *Sc. Progr.*, 51, 1963, p. 306-322.
(7) Z. KUWANA, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 9, 1933, p. 280-283.
(8) A. H. KÜHN et H. PIEPHO, *Z. Biol. Zbl.*, 58, 1938, p. 13-51.
(9) R. DENNELL, *Proc. R. Soc. London*, Ser. B, 133, 1946, p. 348-373.
(10) A. KÖLLIKER, *Verh. Phys. Med. Ges. Würzburg*, 8, 1857, p. 1-128.
(11) V. B. WIGGLESWORTH, *Quart. J. Micr. Sc.*, 89, 1948, p. 197-217.
(12) M. J. WAY, *Quart. J. Micr. Sc.*, 91, 1950, p. 145-182.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Rennes.)

BIOLOGIE. — *Fractionnement des protéines sériques par électrophorèse sur acétate de cellulose chez quelques espèces de* Salamandridæ. Note (*) de M. **François Gasser**, transmise par M. Albert Vandel.

A chaque espèce analysée, correspondent un protéinogramme et un glucoprotéinogramme caractéristiques. Cependant les diagrammes électrophorétiques présentent entre eux certaines ressemblances qui pourraient être autant de caractères communs au groupe.

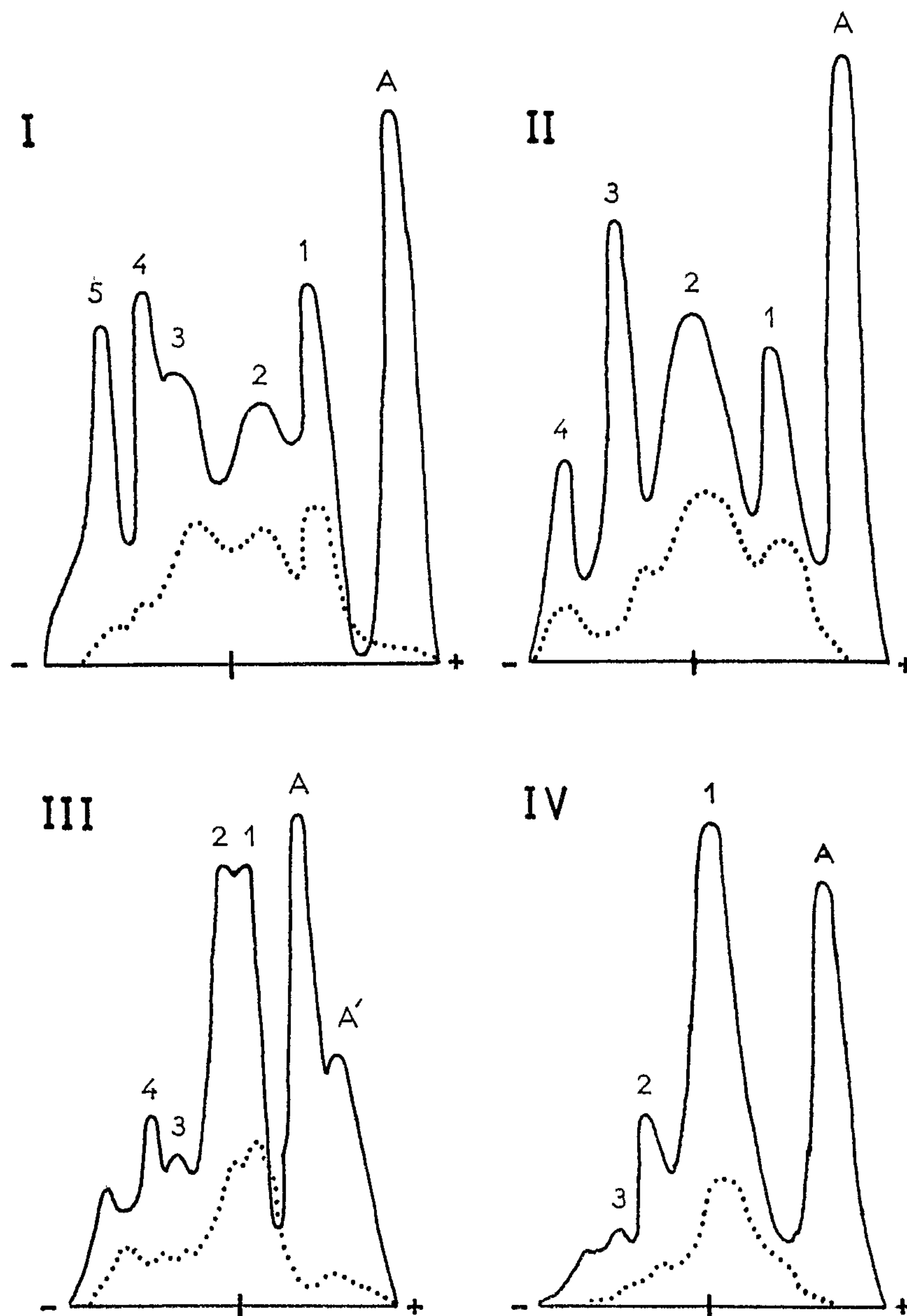
Depuis peu, l'électrophorèse de zone a acquis droit de cité en Systématique. On sait qu'une espèce peut être caractérisée par un électrophorégramme qui lui est spécifique, indépendamment des variations individuelles (âge, sexe, etc.) et des conditions de milieu [(1), (2), (3)]. Dans ce domaine, nos connaissances sont encore fragmentaires chez les Amphibiens, mis à part un récent travail de V. Kiortsis et M. Kiortsis sur trois espèces de *Triturus* (4).

Ce type d'étude méritait d'être étendu à d'autres espèces et nous avons choisi trois Salamandridés, *Pleurodeles waltlii* Michah., *Euproctus asper* (Dugès) et *Salamandra salamandra* L. Nous avons complété l'étude des protéines par celle des glycoprotéines dont la répartition est très mal connue chez les Amphibiens (2). D'autre part, pour étendre notre comparaison, nous avons repris l'étude de deux espèces, *Triturus alpestris* (Laur.) et *Triturus helveticus* (Raz.), déjà examinées par Kiortsis et Kiortsis (4). Bien que ces derniers aient pratiqué la méthode classique d'électrophorèse sur papier, leur analyse s'est trouvée confirmée par notre méthode.

L'électrophorèse sur acétate de cellulose permet un fractionnement rapide (2 h 30 mn, tampon véronal sodique, pH 8,6, $\mu = 0{,}06$, sous 110 V) et donne une séparation très fine des bandes protéiques pour des quantités minimes de sérum (1 à 5 µl). Le sang, prélevé par ponction cardiaque, coagule très rapidement. La nigrosine et le noir amidé 10 B ont servi à colorer les protéines sur les feuilles d'acétate. Les glycoprotéines ont été caractérisées par la réaction du PAS (acide periodique-Schiff). Les courbes de densité ont été obtenues par lecture des électrophorégrammes au densitomètre Photovolt.

Résultats. — En moyenne, la migration totale des protéines sériques n'excède pas 6 cm, dans les conditions de l'expérience. Ceci confirme la classification ébauchée par Dessauer et Fox (1) qui placent à part les sérums d'Urodèles pour leur migration inférieure à 12 cm. Dans tous les cas, une fraction, très rapide et dense, correspondant vraisemblablement à l'albumine, se détache de toutes les autres bandes (globulines) que nous numéroterons simplement, en l'absence de données exactes sur leur constitution chimique.

Pleurodeles waltlii (*fig.* 1, I). — A l'albumine (A) font suite cinq fractions numérotées de 1 à 5. Si la fraction 1 est nettement concentrée, les bandes 2 et 3 sont par contre largement étalées, la bande 2 correspondant à une



Courbes de densité des protéines et des glycoprotéines. I : *Pleurodeles waltlii*. II : *Euproctus asper*. III : *Salamandra salamandra*. IV : *Triturus helveticus*. Protéines en trait plein et glycoprotéines en pointillé. Le trait vertical indique la ligne de départ.

fraction composite. Les bandes plus lentes 4 et 5 sont étroites. De manière générale, nous n'avons pu déceler au niveau des protéines sériques le dimorphisme sexuel rapporté dans certains cas ([3]). Les glycoprotéines se situent essentiellement au niveau des bandes 1, 2 et 3.

Euproctus asper (*fig.* 1, II). — Le spectre a la même étendue que celui du Pleurodèle mais quatre bandes seulement succèdent à l'albumine. La bande 1 peut être assimilée à la fraction 1 du Pleurodèle. Toutes deux ont une migration analogue et un aspect semblable sur les protéinogrammes. La bande 2 est composite, peut-être assimilable aux fractions 2 et 3 du Pleurodèle. Les bandes lentes 3 et 4, très étroites, correspondent certainement aux fractions 4 et 5 du Pleurodèle. Les glycoprotéines intéressent surtout les fractions 1 et 2.

Triturus alpestris. — Nous n'avons pas figuré la courbe de densité déjà publiée par Kiortsis et Kiortsis ([4]) et vérifiée par notre méthode. Cette espèce possède un protéinogramme très voisin de celui de l'Euprocte, avec un même nombre de bandes. Cependant la migration est plus faible pour les fractions rapides (albumine et bande 1) et la bande 4 s'accole étroitement à la bande 3. Le glucoprotéinogramme est également similaire.

Salamandra salamandra (*fig.* 1, III). — Le spectre diffère notablement des espèces précédentes. Une fraction A′ (préalbumine ?) encore plus rapide précède l'albumine dont le pourcentage est plus élevé que dans les autres cas. Il n'existe aucune fraction analogue à la bande 1 du Pleurodèle, de l'Euprocte et du Triton alpestre. Par contre, suivent deux fractions (1 et 2), quantitativement importantes, qui ne se dédoublent pas toujours, puis deux bandes étroites, 3 et 4, homologues des deux fractions les plus lentes des espèces précédentes. Parfois, une cinquième bande, d'interprétation difficile, se surajoute au spectre, correspondant vraisemblablement à une « traîne » protéique. Ceci se retrouve sporadiquement dans toutes les espèces envisagées. Les glycoprotéines recouvrent principalement les bandes 1 et 2. Au niveau de l'albumine, la réaction du PAS est faiblement positive, de façon inconstante, ce qui est aussi le cas des autres espèces.

Triturus helveticus (*fig.* 1, IV). — La courbe que nous avons obtenue est en tous points conforme à celle publiée par Kiortsis et Kiortsis ([4]). Nous y superposons celle, inédite, des glycoprotéines. Plus simple que les précédents, le protéinogramme comprend une albumine au pourcentage relativement faible, une fraction unique correspondant sans doute aux bandes 1 et 2 de la Salamandre et deux fractions lentes 2 et 3, homologues des deux fractions les plus lentes déjà signalées. Les glycoprotéines se localisent presque exclusivement au niveau de la bande 1.

Malgré l'affinité de ces cinq espèces, des différentes nettes marquent la disposition de leurs protéines sériques, le Pleurodèle s'avérant le plus complexe par le nombre de bandes. Toutefois, il reste un fond commun dans la configuration générale de leurs protéines sériques. Certaines bandes semblent se retrouver d'une espèce à l'autre. A l'albumine succède une première fraction riche en glycoprotéines commune au Pleurodèle, à

l'Euprocte et au Triton alpestre. Chez ces trois dernières espèces, les fractions moyennes possèdent d'ailleurs toutes une forte proportion en glycoprotéines. Les deux dernières bandes lentes, étroites et pauvres en glycoprotéines, sont constantes dans toutes les espèces. Chez la Salamandre et le Triton palmé, où manque la première fraction, se retrouvent, chez la première espèce, deux fractions intermédiaires riches en glycoprotéines et, chez la seconde, une fraction unique fortement PAS-positive et assimilable aux deux précédentes. Ces correspondances ne préjugent en rien de la similitude exacte de ces bandes puisqu'aucune étude chimique des différentes fractions n'a été entreprise jusqu'à ce jour chez les Batraciens.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) H. C. Dessauer et W. Fox, *Science*, 124, 1956, p. 225-226.
(2) B. L. Antonaci et G. Macagnino, *Monit. Zool. Ital.*, LXV, 1957, p. 19-27.
(3) B. Lanza et F. M. Antonini, *Monit. Zool. Ital.*, 43, 1956, p. 293-299.
(4) V. Kiortsis et M. Kiortsis, *Rev. Suisse Zool.*, 67, 1960, p. 119-127.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude, en culture organotypique, de l'influence de l'hormone cérébrale des Néréidiens sur les synthèses de DNA au cours de la spermatogenèse* (1). Note (*) de M. **André Dhainaut**, transmise par M. Étienne Wolff.

L'étude histo-autoradiographique de spermatocytes de *Nereis diversicolor* cultivés sur milieu marqué à la thymidine tritiée, soit en l'absence (parapodes isolés), soit en présence d'hormone cérébrale (parapodes associés à un prostomium) montre que cette dernière agit comme régulateur des synthèses de DNA au niveau des gamétocytes.

La spermatogenèse chez les Néréidiens et *Nereis diversicolor* O. F. Müller en particulier est déclenchée par l'abaissement du taux d'hormone cérébrale inhibitrice [Durchon, 1952 (2), Hauenschild, 1956 (3)]. Ces résultats ont été confirmés en culture organotypique [Durchon et Schaller, 1963 (4)]. Cette méthode offre des conditions idéales pour effectuer plusieurs types d'expériences sur une souche de cellules germinales issue d'un seul et même individu; nous l'avons appliquée pour étudier les modalités d'action de l'hormone cérébrale sur le déroulement de la spermatogenèse et en particulier sur les processus de synthèse de l'acide désoxyribonucléique dans les cellules germinales.

Matériel et techniques. — Les explants (parapodes isolés et parapodes associés à un prostomium) sont cultivés sur le milieu mis au point par Durchon et Schaller (4) et à la température constante de 20°C. La thymidine tritiée (3 000 mCi/mM) ajoutée à la dose de 2 μCi par salière a été employée comme précurseur spécifique du DNA (5). Deux séries de 24 cultures ont été effectuées : dans la première les explants ont été placés initialement sur milieu marqué. Ceux de la deuxième série, après des temps variables de culture sur milieu froid ont été repiqués sur milieu tritié. Les coupes destinées à l'étude autoradiographique ont été recouvertes d'une émulsion Gel Ilford L_4, certaines ayant été préalablement colorées par la technique de Feulgen.

Résultats. — 1° *Évolution des spermatocytes en l'absence d'hormone.* — Au moment de la mise en culture, on observe dans les parapodes isolés des amas de spermatogonies quiescentes. Après un temps de latence de 1 à 2 jours survient la phase d'accroissement caractérisée par une nette individualisation des chromosomes (*fig.* 1); à ce moment la taille des noyaux spermatocytaires passe de 3,2 à 4,5 μ. Cette phase, d'une durée approximative de 36 h intéresse tous les spermatocytes d'un même îlot. Les premiers stades de la prophase de méiose (leptotène, zygotène, pachytène) durent environ 24 h (*fig.* 2). Au moment de la diacinèse (*fig.* 3),

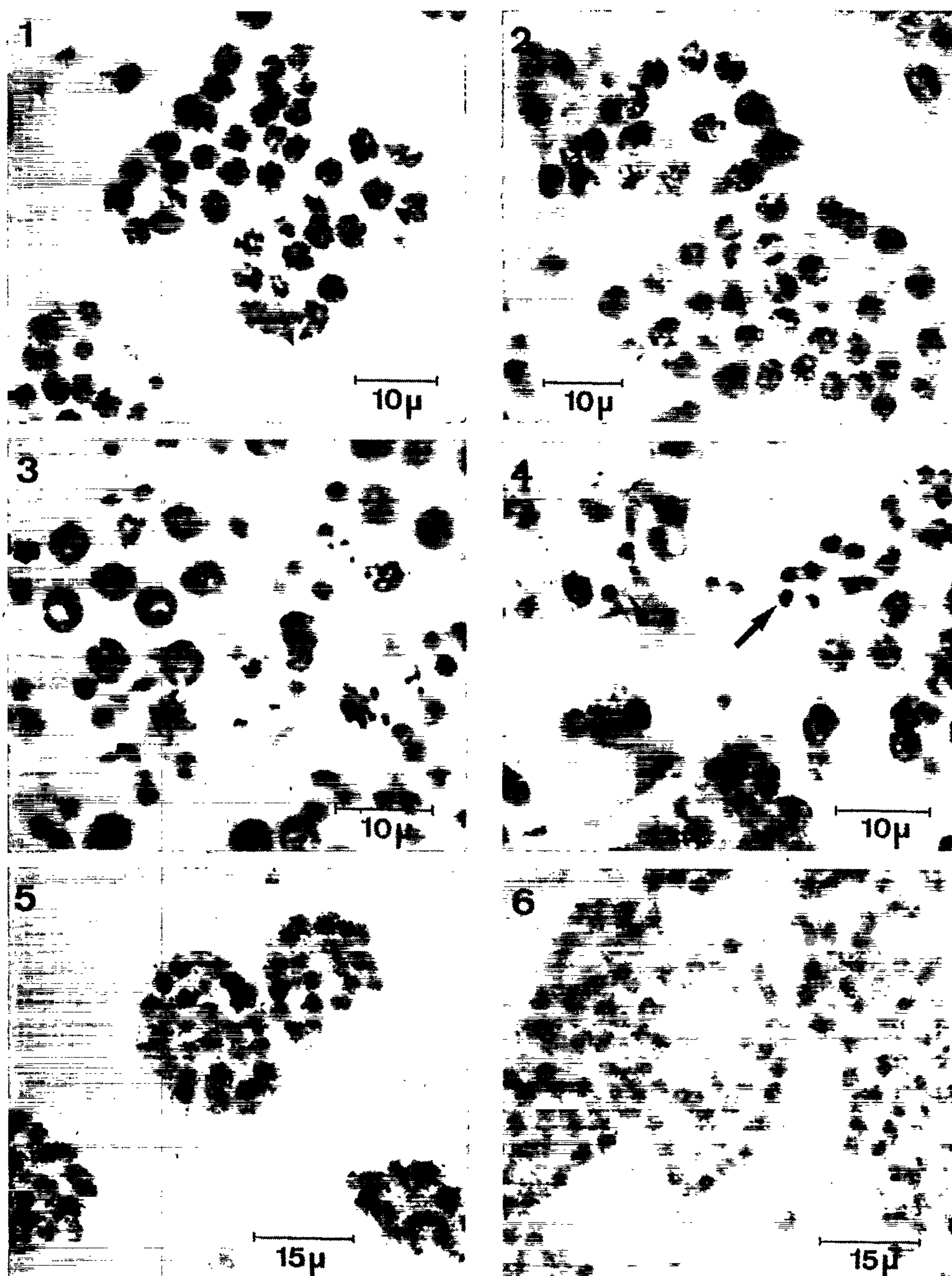


Fig. 1 : Spermatocytes en phase d'accroissement. — Fig. 2 : Stades de prophase de méiose : pachytène et zygotène. — Fig. 3 : Figures de diacinèse et de plaques équatoriales (métaphase hétérotypique). — Fig. 4 : Anaphase de la division homéotypique : formation de la tétrade de spermatides (flèche). — Fig. 5 : Marquage dans des spermatocytes en début de phase d'accroissement et placés initialement sur milieu tritié (3 jours de culture). — Fig. 6 : Spermatocytes cultivés pendant 24 h sur milieu marqué après 2 jours d'évolution sur milieu froid. Les éléments les plus évolués ne sont pas marqués.

on assiste à une dissociation des amas de spermatocytes qui sont libérés isolément dans le cœlome. Les mitoses hétérotypiques et homéotypiques conduisent à la formation de tétrades de spermatides (*fig.* 4). Selon l'état génital au moment de la mise en culture, les spermatozoïdes sont formés au bout de 5 à 6 jours.

Les cultures placées initialement sur milieu tritié montrent au 2e jour une incorporation nette au niveau des spermatocytes. Cette incorporation est maximale dans les spermatocytes quiescents ou en début de phase d'accroissement (*fig.* 5); elle est faible pour les éléments les plus évolués. Une comparaison effectuée entre ces résultats et ceux obtenus dans les séries où les parapodes ont été placés seulement au bout de 48 h de culture sur milieu tritié montre que, au 3e jour, les spermatocytes les moins marqués sont ceux qui ont atteint le début de la phase d'accroissement sur milieu froid (*fig.* 6).

On peut déduire de ces observations que la synthèse de DNA précède la phase d'accroissement et survient très tôt après la mise en culture en l'absence d'hormone.

2° *Évolution des spermatocytes en présence d'hormone.* — Dans le cas des cultures de parapodes associés initialement à un prostomium, la majorité des spermatogonies restent quiescentes. Toutefois, les cellules spermatogoniales de certains îlots sont l'objet de divisions mitotiques. La proportion de ces éléments en division reste sensiblement constante au cours des 10 jours de culture. Sur milieu marqué on observe, après une durée de 4 à 5 jours, une faible incorporation commune à tous les amas spermatogoniaux en quiescence; elle traduit une synthèse très lente de DNA.

Par contre, un marquage important des spermatogonies en division mitotique traduit l'accélération des synthèses de DNA pendant la période précédant immédiatement la prophase.

Conclusion. — Les résultats obtenus en culture organotypique et sur milieu marqué au cours de la spermatogenèse chez *N. diversicolor* sont comparables à ceux observés chez d'autres espèces animales ([6]).

D'autre part, il convient de souligner le fait qu'une synthèse rapide de DNA prélude à la phase d'accroissement et aux divisions de maturation. Elle est déclenchée dans le cas des parapodes isolés, dès la mise en culture, c'est-à-dire dès que les spermatocytes sont soustraits à l'action de l'hormone cérébrale. Par contre, dans le cas d'association parapode-prostomium, les spermatocytes soumis à l'action hormonale sont le siège d'une incorporation lente et continue, corrélative des mitoses de multiplication goniale.

Il est donc permis de penser que l'hormone cérébrale des Néréidiens agit au niveau des spermatocytes, comme régulateur des synthèses de DNA.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) Avec la collaboration technique de Mme L. Meunier.

(2) M. Durchon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 14, 1952, p. 119-206.
(3) C. Hauenschild, *Z. Naturf.*, 11, 1956, p. 125-132.
(4) M. Durchon et F. Schaller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.
(5) M. Amano, B. Messier et C. P. Leblond, *J. Histoch. Cytoch.*, 7, 1959, p. 153-155.
(6) Y. Clermont, C. P. Leblond et B. Messier, *Arch. anat. micr.*, 48 *bis*, 1959, p. 37-55.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la détection d'ondes ultrasonores induites dans le tissu cérébral par irradiation d'impulsions Laser.* Note (*) de MM. **Maurice Marchal**, **Marc Bruma** et **Michel Velghe**, présentée par M. Léon Binet.

1. Description du dispositif. — On sait qu'un faisceau Laser agit sur la matière vivante par son action photochimique ou thermique. Il semble que le rayonnement Laser agit aussi par gradient de champ électromagnétique [1]. Nous nous proposons de démontrer qu'il y a également création d'ultrasons au moment de l'impact Laser sur la matière organique. Les expériences ont été faites au laboratoire d'applications Laser du C. N. R. S. (*fig.* 1).

On utilise une micropointeuse Laser [2]. La tête Laser fonctionne en relaxé avec un *rubis* (« dopé » à 0,04-0,05 % de chrome) de 175 mm de long et 9,5 mm de diamètre, dont les faces terminales sont, l'une taillée en toit, l'autre polie mais non recouverte de couches multidiélectriques. Cet élément actif est excité par un *tube « flash »* (E. G. G. FX 55) refroidi par air. Un *réflecteur elliptique* (Schott) de hauteur 150 mm et d'axes 91,1 et 97 mm dont les foyers sont distants de 23,5 ± 0,5 mm contient le

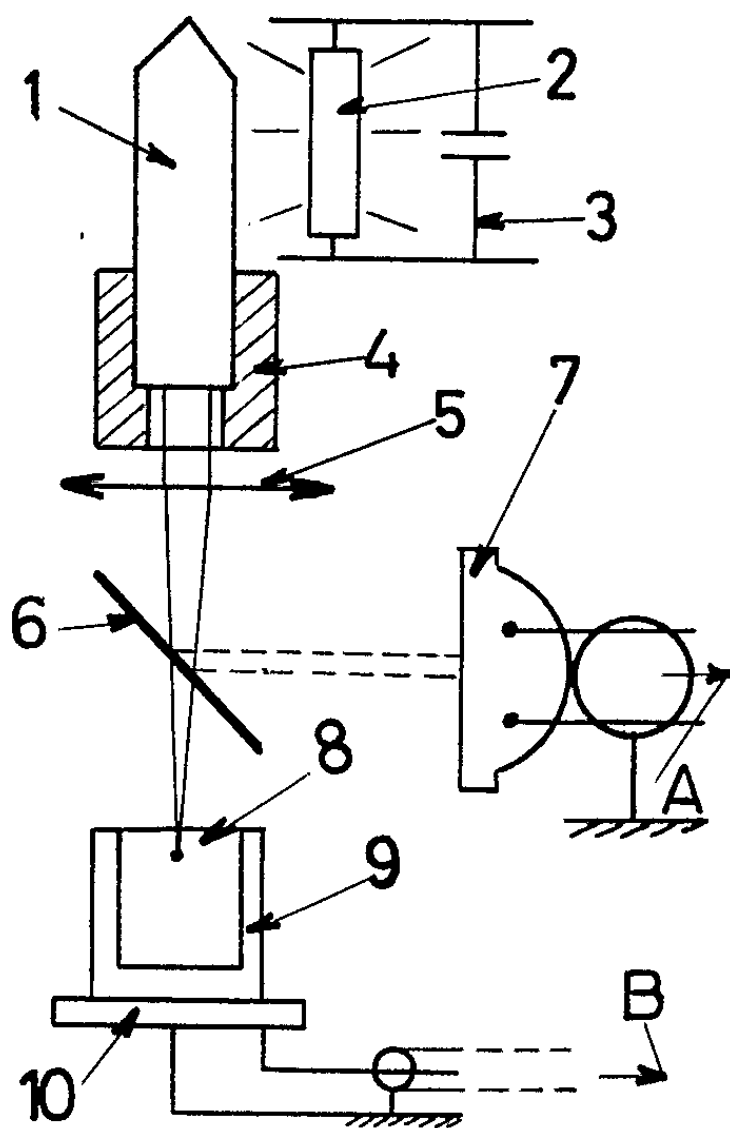


Fig. 1.

1, rubis; 2, tube Flash; 3, condensateurs; 4, support rubis; 5, objectif; 6, lame semi-transparente; 7, détecteur SD 100; 8, fragment de cortex cérébral; 9, coupelle « plexiglass »; 10, transducteur X 9 Otecna; A, vers oscilloscope trace inférieure; B, vers oscilloscope trace supérieure.

rubis et le tube « flash ». Le faisceau laser est focalisé à l'aide d'un *objectif* de 85 mm de focale, grossissement 10.

Le dispositif ci-dessus décrit est complété par une lame semi-transparente disposée à 45° par rapport à l'axe du système et permet ainsi de prélever

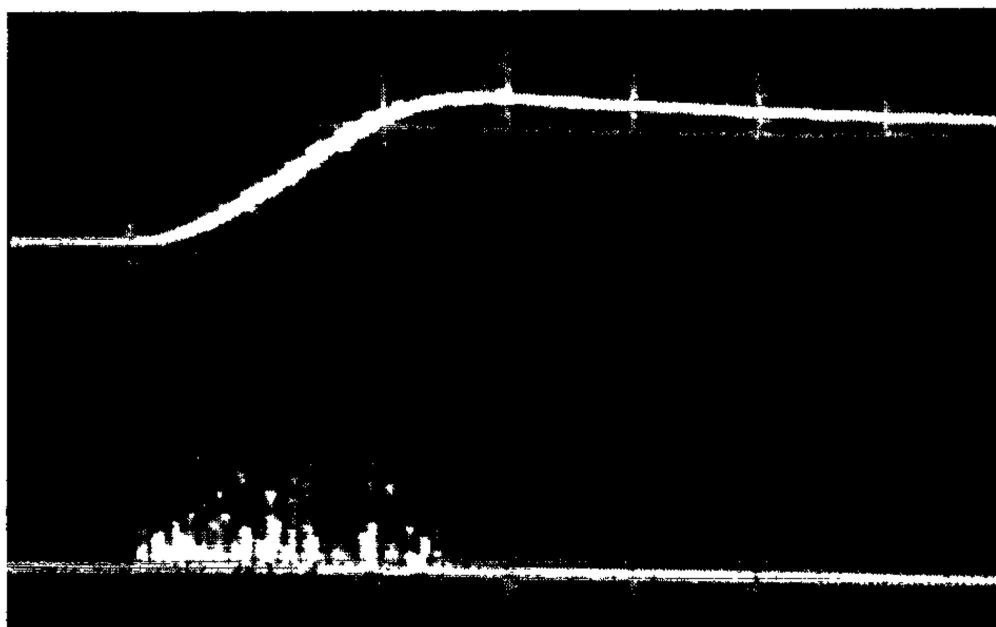


Fig. 2 *a*. — *Trace supérieure :* Signal du détecteur piézoélectrique Otecna. Sensibilité : 50 mV/cm; balayage : 200 μs/cm.
Trace inférieure : Signal du détecteur photoélectrique SD 100. Sensibilité : 0,5 V/cm; balayage : 200 μs/cm.

une fraction du faisceau qui excite une *diode photoélectrique* (E. G. G.SD 100) dont la réponse est affichée sur une des traces de l'*oscilloscope* (Ribet-Desjardins type 242 A). Un *transducteur piézoélectrique* au titanate de

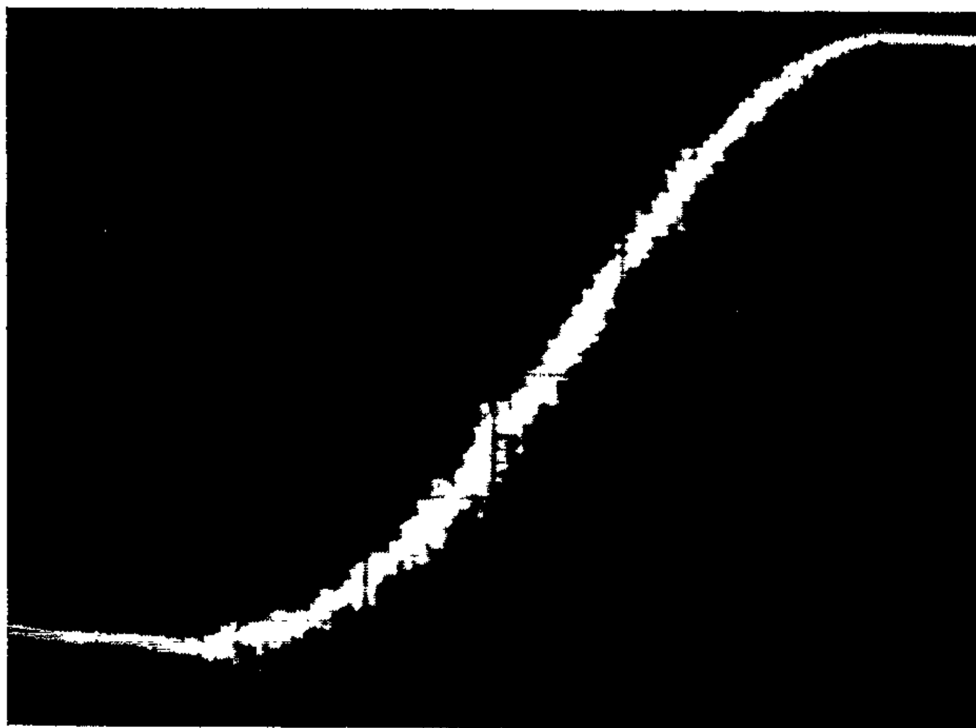


Fig. 2 *b*. — Signal du détecteur piézoélectrique Otecna. Sensibilité : 10 mV/cm; balayage : 100 μs/cm.

baryum (Otecna 15 MHz, X 9) affiche sa réponse sur l'autre trace de l'oscilloscope.

L'énergie délivrée par ce dispositif est d'environ 4 J lorsque le tube « flash » est excité avec 2 kJ.

2. Expérience n° 1. — On focalise le faisceau Laser 2 mm à l'intérieur d'un fragment de tissu cérébral fraîchement prélevé (cortex) d'un volume dont les dimensions sont 10 mm de diamètre et 15 mm de hauteur, déposé dans une coupelle cylindrique en « plexiglas », elle-même disposée au-dessus du transducteur piézoélectrique qui est donc séparé de la substance céré-

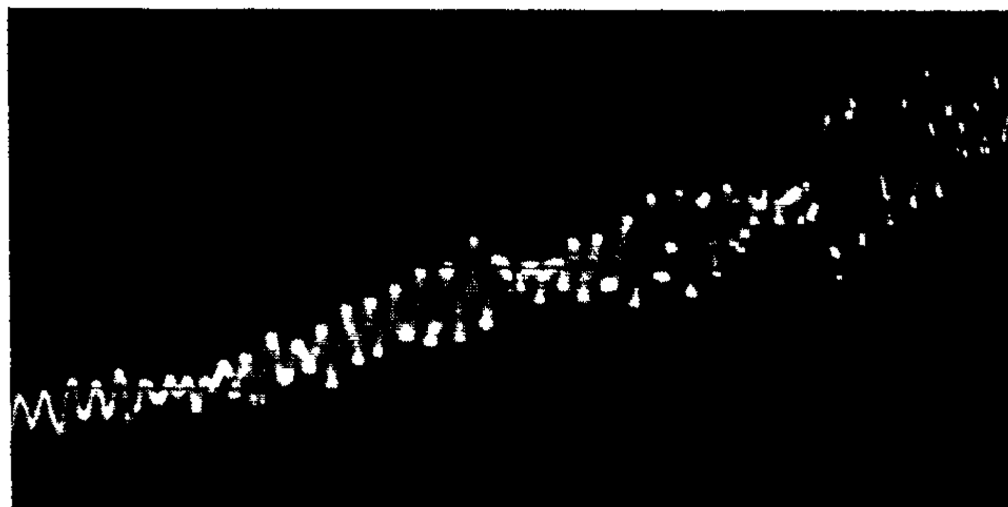


Fig. 2 *c*. — Signal du détecteur piézoélectrique Otecna. Sensibilité : 5 mV/cm; balayage : 20 μs/cm.

brale par 2 mm de « plexiglas ». Le transducteur détecte les ondes ultrasonores induites dans le tissu cérébral par l'impact photonique focalisé. On a vérifié que le tissu cérébral, débarrassé des méninges, est tassé dans la coupelle sans interposition d'air.

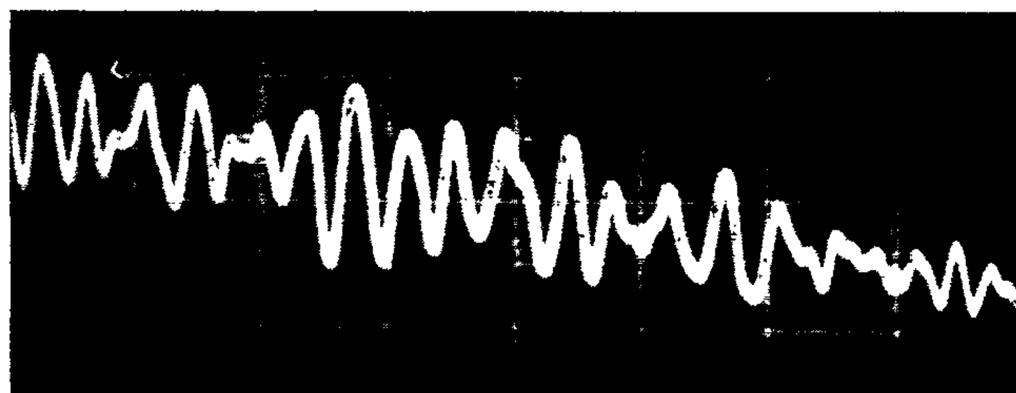


Fig. 2 *d*. — Signal du détecteur piézoélectrique Otecna. Sensibilité : 2 mV/cm; balayage : 10 μs/cm.

La figure 2 *a* montre, sur la trace supérieure, la réponse du transducteur piézoélectrique et, sur la trace inférieure, l'image de l'émission photonique du rubis. Les figures 2 *b*, 2 *c* et 2 *d* ne comportent plus que la réponse du transducteur et donnent une image plus détaillée du phéno-

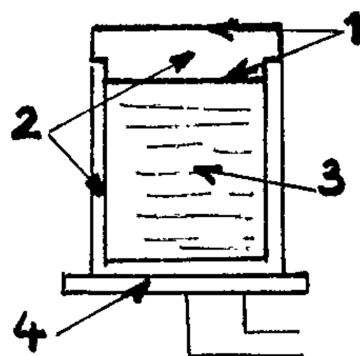


Fig. 3.
1, aluminium; 2, « plexiglass »; 3, H_2O; 4, transducteur X 9 Otecna.

mène; on voit d'après la figure 2 *d* que la fréquence ultrasonore est d'environ 250 kHz.

Les expériences décrites ont été faites dans les conditions suivantes : 2 400 V, 1725 J, ce qui correspond à une capacité de 600 μF.

3. EXPÉRIENCE N° 2. — On superpose à la coupelle contenant la matière cérébrale un fragment de cortex cérébral d'environ 6 mm d'épaisseur débordant largement les bords de la coupelle. On focalise 2 mm à l'intérieur de ce fragment, les résultats ultrasonores sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus précédemment avec l'expérience n° 1.

4. EXPÉRIENCE N° 3 : *Séparation de la partie photonique, de la partie ultrasonore de l'émission* (*fig.* 3). — Un tube en « plexiglas » de 2 mm d'épaisseur, de 47 mm de haut avec une contenance de 3 ml rempli de H_2O est fermé par un bouchon de « plexiglas ». Celui-ci est recouvert d'aluminium de 1/10 de millimètre d'épaisseur sur toutes ses faces. La partie supérieure du bouchon est munie au centre d'un trou de 2 mm de diamètre, de façon à laisser pénétrer le faisceau Laser à l'intérieur du bouchon. Le plan focal se trouve à 2 mm à l'intérieur du « plexiglas ». La lamelle d'aluminium inférieure est à environ 5 mm du plan focal. Sous le tube de « plexiglas » est fixé le transducteur.

Dans ces conditions le transducteur montre les mêmes signaux ultrasonores, mais atténués d'environ 90 %, par rapport à l'expérience sans bouchon.

Dans un deuxième temps, nous remplaçons le transducteur piézoélectrique par la diode photoélectrique SD 100. Il n'y a pas de signal recueilli, donc aucun élément photonique ne parvient à la diode.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) M. BRUMA, *Optical Society of America*, Spring Meeting, April 1-3, Washington D. C., 1964.

(2) Brevet d'Invention n° 943.180 au nom du Centre National de la Recherche Scientifique et M. BRUMA et M. VELGHE, *La Machine-outil française*, février 1964, p. 157.

BIOPHYSIQUE. — *Étude de la fixation d'un curare par l'électroplaque isolée d'*Electrophorus Electricus. Note (*) de M. **Carlos Chagas**, Mlles **Maria Apparicida Esquibel**, **Anne-Marie Pérault** et M. **Gérard Milhaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La cinétique de fixation et de défixation du curare par une électroplaque isolée a été étudiée dans le but de rapporter les quantités de curare fixé aux diverses phases de la curarisation.

L'électroplaque est la plus petite unité fonctionnelle de l'organe électrique. Isolée [1] et placée dans des conditions convenables, elle répond pendant quelques heures par un potentiel d'action de l'ordre de 120 mV à une excitation directe ou à une stimulation indirecte produite par l'excitation des terminaisons nerveuses. La présente Note rapporte la cinétique de la fixation et celle de la défixation d'un curare naturel marqué et étudie la variation de la décharge indirecte en fonction de la quantité de curare fixé.

Techniques. — A partir d'un organe électrique, on prépare six à huit électroplaques isolées libérées dans la mesure du possible du tissu conjonctif environnant. Elles sont conservées jusqu'au moment de leur utilisation dans une solution de Ringer-poisson [2]. La mesure du potentiel s'effectue à l'aide d'un oscilloscope cathodique : les électroplaques, placées dans le dispositif décrit par Schoffeniels et Nachmansohn [1], sont soumises à des stimulus rectangulaires jumelés de 12 V, d'une durée de 0,19 ms, séparés par un intervalle de 7 ms et se succédant à la fréquence de 1 par seconde. La diméthyl ^{14}C-*d*-tubo-curarine (DMDT-^{14}C), 34 μCi/mg, est dissoute dans une solution de Ringer-poisson dont la concentration varie de $0,8.10^{-3}$ à 11.10^{-3} μmoles/ml. Les électroplaques sont exposées au curare marqué pendant des temps variables; elles sont ensuite rapidement rincées dans du Ringer-poisson glacé, posées sur leur face non innervée au fond d'une coupelle d'aluminium et séchées. Leur poids sec est de 1,5 à 2 mg. La radioactivité est mesurée à l'aide d'un compteur automatique à bas bruit de fond muni d'une fenêtre ultra-mince; le facteur d'auto-absorption varie dans ces conditions de 0,55 à 0,64.

Résultats. — 1. *Cinétique de la fixation de la DMDT*. — Sept électroplaques sont placées dans 3 ml d'une solution de DMDT contenant $1,1.10^{-3}$ μmoles/ml (solution A) et sept autres dans le même volume d'une solution de DMDT contenant 11.10^{-3} μmoles/ml (solution B). Les électroplaques sont retirées après 1, 2,5, 5, 15, 30, 60 et 120 mn et la quantité de curare fixé par chacune d'elles est déterminée par la mesure de la radioactivité. Les variations de la quantité de curare fixé en fonction du temps d'immersion montrent que la vitesse initiale de fixation de

la DMDT augmente avec la concentration du milieu extérieur et que la quantité fixée après un temps de contact de 30 mn ne varie plus appréciablement. Cette quantité maximale est de $5{,}0.10^{-5}$ μmoles pour les électroplaques curarisées dans la solution A et de 50.10^{-5} μmoles pour celles curarisées dans la solution B.

2. *Fixation maximale de la DMDT en fonction de la concentration.* — Des électroplaques provenant de trois poissons différents sont mises pendant 30 mn en contact avec 3 ml de solution de curare dont la concentration varie de $0{,}8.10^{-3}$ à 11.10^{-3} μmoles/ml. La quantité de curare

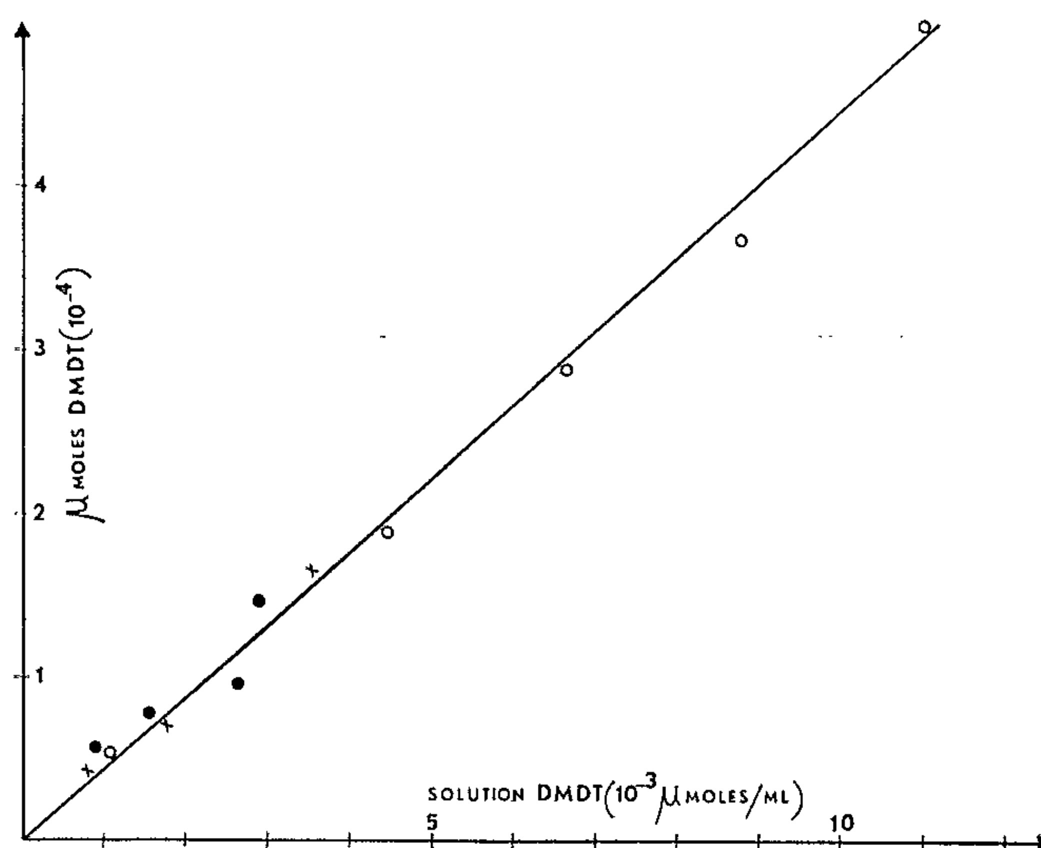


Fig. 1. — Fixation maximale de la DMDT par l'électroplaque en fonction de la concentration du milieu extérieur.

fixé par l'électroplaque augmente avec la concentration du milieu ainsi que le montre la figure 1. Notons que l'électroplaque broyée exposée pendant 30 mn à une solution de DMDT contenant $0{,}8.10^{-3}$ μmoles/ml fixe, après 24 h de dialyse contre 2 *l* d'une solution de Ringer-poisson la totalité du curare présent, soit 50 fois plus que l'électroplaque intacte.

3. *Cinétique de la défixation de la DMDT.* — Les électroplaques sont curarisées dans 3 ml de la solution A ou de la solution B. Elles sont ensuite placées pendant des temps variables dans 3 ml de Ringer-poisson. Les courbes A et B de la figure 2 rapportent la variation en fonction du temps de la quantité de curare restant dans les électroplaques. Ces courbes peuvent être exprimées mathématiquement par les relations

$$Q_A = 3{,}6.10^{-5}\, e^{-0{,}19t} + 1{,}4.10^{-5}\, e^{-0{,}017t},$$
$$Q_B = 3{,}7.10^{-4}\, e^{-0.21t} + 1{,}1.10^{-4}\, e^{-0{,}016t},$$

où Q_A et Q_B représentent le nombre de micromoles de curare fixé par l'électroplaque et t, le temps en minutes.

4. *Décurarisation*. — Les résultats précédents sont relatifs à la fixation de curare par l'électroplaque totale et ne permettent pas de différencier la fixation sur des accepteurs de la fixation sur des récepteurs. C'est pour préciser ce point que nous avons étudié la décurarisation en fonction de la quantité de curare fixé. Si l'on rapporte l'aspect de la réponse électrique de l'électroplaque à la quantité de curare fixé (*fig*. 2, courbes A et B), on constate que la curarisation est complète au point *a*. Ensuite, la décurarisation progressive se traduit par la récupération au point *b* de la réponse au second stimulus puis par l'apparition au point *c*, d'une réponse irrégulière au premier stimulus; enfin au point *d*, la décurarisation est totale.

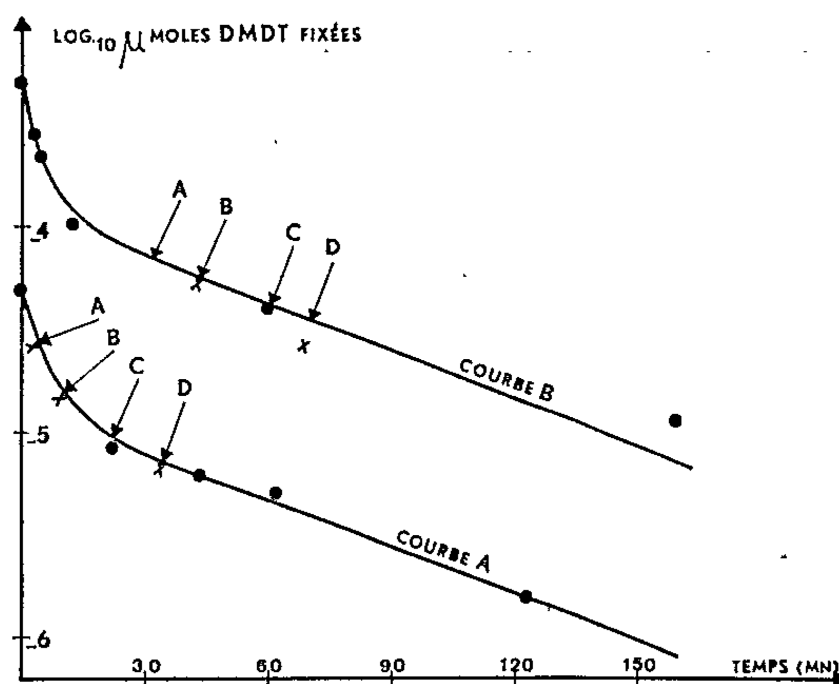


Fig. 2. — Cinétique de la défixation de la DMDT dans l'électroplaque préalablement exposée à une solution de DMDT contenant $1,1.10^{-3}$ µmoles/ml (solution A) ou 11.10^{-3} µmoles/ml (solution B).

Au cours des expériences, la conservation des électroplaques est contrôlée par la constance de la réponse directe. La quantité de curare fixé correspondant soit à la curarisation complète soit aux deux phases de la décurarisation est toujours plus élevée dans le cas de la solution B, ce qui serait en accord avec une fixation de curare sur des récepteurs et des accepteurs. Pour diminuer l'influence de la fixation non spécifique, nous n'avons exposé au curare que la partie innervée de l'électroplaque à travers une fenêtre de $0,01\ cm^2$. Avec la solution A, la curarisation est complète pour 15.10^{-7} µmoles et la décurarisation est complète pour 7.10^{-7} µmoles. Il suffirait donc de 15.10^{-7} µmoles de curare pour curariser l'électroplaque, ce qui correspondrait à 2.10^{-3} µg de mucopolysaccharide ([3]). Avec la solution B, la curarisation est complète pour 30.10^{-7} µmoles et la décurarisation est complète pour 20.10^{-7} µmoles.

5. *Cinétique de l'échange de la DMDT*. — Des électroplaques sont mises pendant 30 mn en contact de 3 ml de la solution radioactive A; elles sont ensuite placées pendant des temps variables dans 3 ml d'une solution de DMDT non marquée de même concentration. La quantité de curare

non échangé est déterminée par la mesure de la radioactivité des électroplaques et peut être exprimée sous la forme

$$C_A = 3,6 . 10^{-5} e^{-0,18t} + 1,6 \; 10^{-5} e^{-0,008t},$$

où C_A représente le nombre de micromoles de curare radioactif fixé par l'électroplaque et t, le temps en minutes.

Discussion. — 1° Les cinétiques de la fixation et de la défixation du curare par l'électroplaque sont caractéristiques de réactions du type Michaelis-Menten. Il semble ainsi que les processus de fixation et de défixation du curare au niveau de l'électroplaque résultent d'un déplacement de l'équilibre qui s'établit entre la DMDT de la solution et la DMDT fixée par l'électroplaque.

2° La cinétique de défixation du curare au niveau de l'électroplaque peut être représentée par une somme de deux fonctions exponentielles, ce qui semble indiquer l'existence de deux processus de défixation du curare. L'état actuel de nos connaissances ne permet pas de préciser si la décurarisation est en rapport direct avec l'un ou l'autre de ces deux processus.

3° La cinétique de l'échange entre la DMDT d'une solution et de la DMDT fixée par une électroplaque saturée par cette solution montre que, comme pour la défixation, on peut admettre l'existence de deux processus d'échange du curare.

4° La quantité de DMDT nécessaire à la curarisation *in vivo* est de l'ordre de 5.10^{-5} µmoles/mg d'organe électrique (poids sec) (1); elle est de l'ordre de 7.10^{-7} µmoles/mg d'électroplaque isolée (poids sec), ce qui explique la lenteur et la difficulté de la décurarisation *in vivo*. L'existence de récepteurs spécifiques et d'accepteurs pour le curare est en accord avec la constatation précédente et avec le fait que l'électroplaque isolée décurarisée retient encore une certaine quantité de curare.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) E. Schoffeniels et D. Nachmansohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 1.

(2) A. B. Hargreaves et M. Da Frota Moreira, *Anais Acad. Bras. Scienc.*, 21, 1949, p. 309.

(3) G. Milhaud, C. Chagas, J. Jacob et M. A. Esquibel, *Biochim. Biophys. Acta*, 58, 1962, p. 19.

(4) C. Chagas, résultats non publiés.

(5) Ce travail a bénéficié du contrat B-1471 du National Institute of Neurological Diseases and Blindness, N. I. H. Bethesda, Md, (U. S. A.).

(*Instituto de Biofisica*, 458, *avenida Pasteur, Rio de Janeiro* et *Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur*, 28, *rue du Docteur-Roux, Paris*, 15e.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Structure de l'acide désoxyribonucléique. Production de segments résistants par irradiation ultrasonore.* Note (*) de MM. **Robert Litzler**, **Roger Cerf** et **Charles Sadron**, transmise par M. René Lucas.

La dégradation ultrasonore de l'acide désoxyribonucléique de thymus de veau et d'*Escherichia coli* fait apparaître des segments résistant à la poursuite de l'irradiation ultrasonore; la masse moléculaire moyenne en poids de ces segments est respectivement égale à 5.10^5 et $3{,}8.10^5$ selon l'origine du produit.

Divers auteurs [(1), (2)] ont étudié la dégradation par action des ultrasons de l'acide désoxyribonucléique (DNA); nous allons décrire ici des expériences qui, contrairement à celles de nos prédécesseurs, font apparaître à un certain stade de la dégradation des produits résistant à la poursuite de l'irradiation ultrasonore.

Deux échantillons de DNA extraits respectivement de thymus de veau et d'*Escherichia coli* par la méthode au détergent, dus à M. J. Pouyet, ont été dissous dans une solution aqueuse de chlorure de sodium et de citrate de sodium 0,2 M. La dégradation ultrasonore a été réalisée à l'aide de désintégrateurs Mullard 4200 et 3100 à pistons en titane à la fréquence de 20 kc/s. Il a été vérifié que le contact prolongé des solutions avec ces pistons ne produit, en l'absence de champ sonore, aucune altération des produits étudiés. D'autre part, la température des solutions n'a jamais dépassé 30°C pendant l'irradiation. On a déterminé l'intensité I du faisceau ultrasonore en mesurant l'élévation de température du liquide irradié. Les masses moléculaires moyennes en poids M_w des produits initiaux et des produits de dégradation ont été déterminées par diffusion de la lumière. Les valeurs initiales de M_w étaient égales à $6{,}2.10^6$ et $5{,}4.10^6$ pour le DNA extrait respectivement de thymus de veau et d'*E. coli*.

Masse moléculaire des produits de dégradation. — 1° *Influence de la durée τ de l'irradiation.* — La figure 1 représente M_w en fonction du temps pour le DNA de thymus de veau avec $I = 9{,}3$ W/cm²; la concentration c de la solution soumise à l'irradiation ultrasonore était $c = 26.10^{-5}$ g/ml. Au début de l'irradiation, la masse moléculaire décroît; elle reste constante quand τ est compris entre 3 et 9 mn; une nouvelle décroissance en fonction du temps apparaît pour $\tau > 10$ mn. Le palier correspond à $M_w = (5 \pm 0{,}5).10^5$.

La figure 2 concerne une expérience analogue effectuée sur le DNA extrait d'*E. coli*. On avait $I = 9{,}3$ W/cm², $c = 42.10^{-5}$ g/ml. Le palier correspond ici à $M_w = (3{,}8 \pm 0{,}5).10^5$.

L'existence de paliers dans les courbes donnant M_w en fonction de la durée de l'irradiation — notamment en ce qui concerne le cas de la figure 2 — sera nettement confirmée dans une seconde publication par des données concernant les constantes de sédimentation.

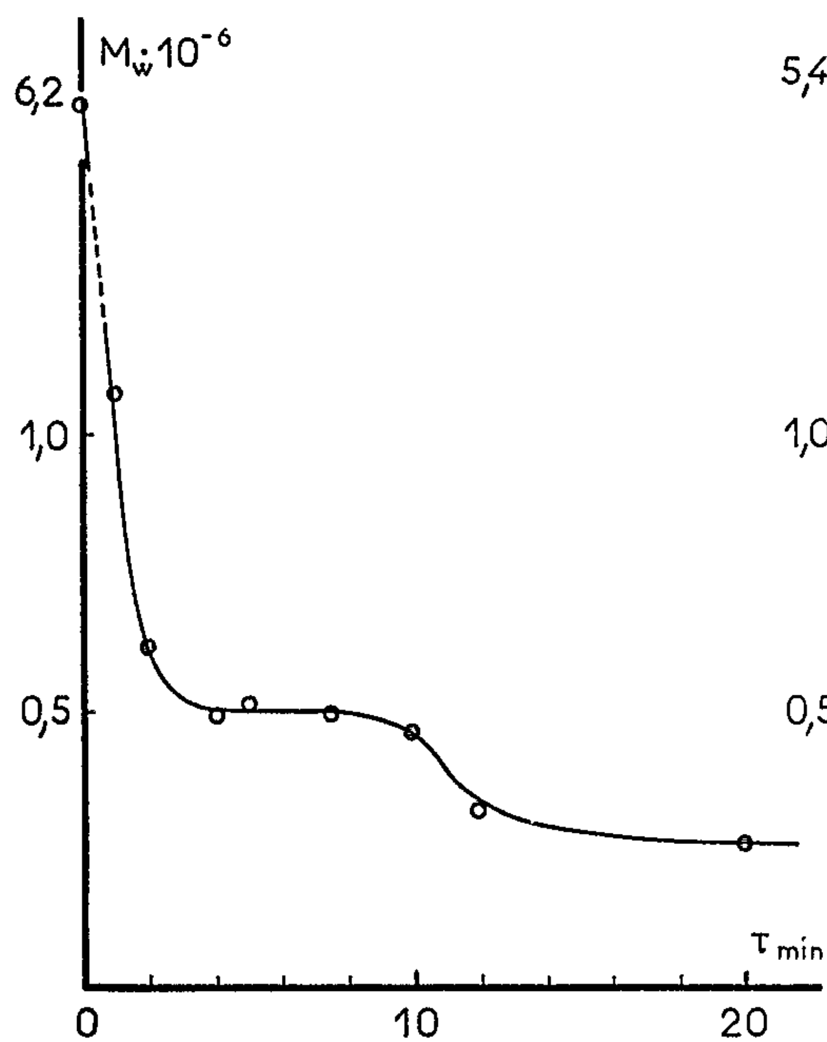


Fig. 1.

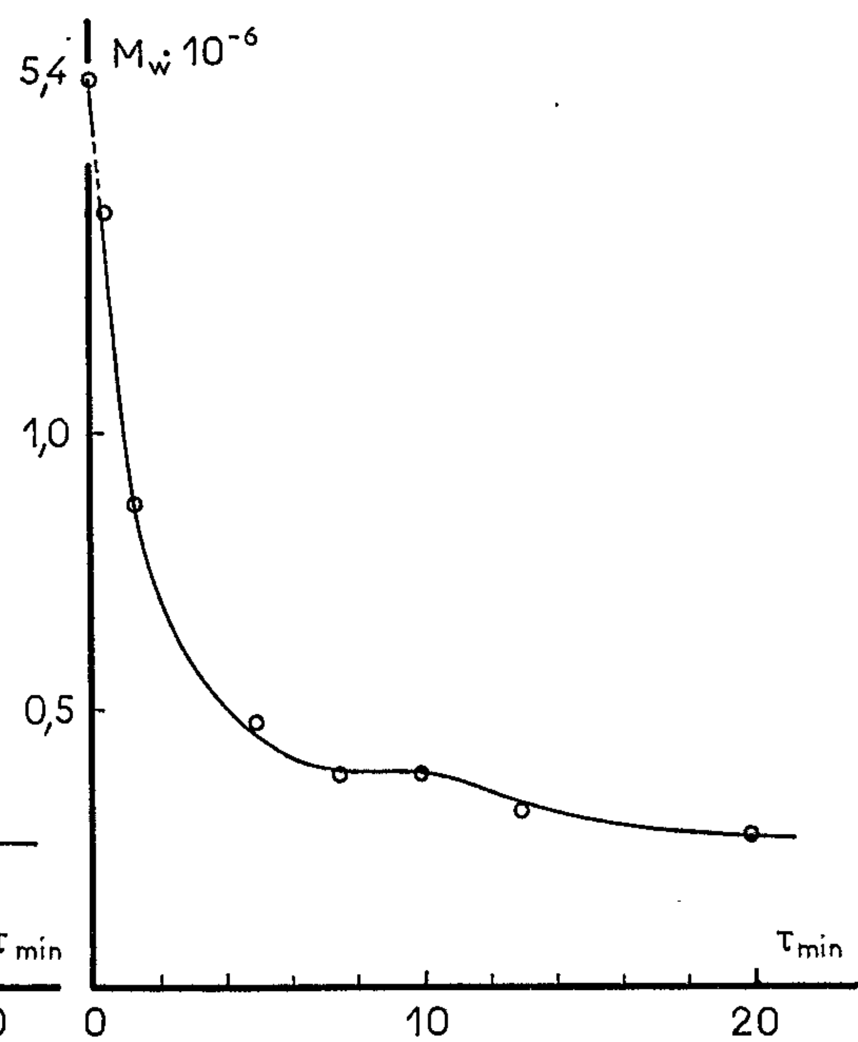


Fig. 2.

Fig. 1. — Masse moléculaire M_w du DNA de thymus de veau, en fonction de la durée de l'irradiation ultrasonore.

Fig. 2. — Masse moléculaire M_w du DNA d'*E. coli*, en fonction de la durée de l'irradiation ultrasonore.

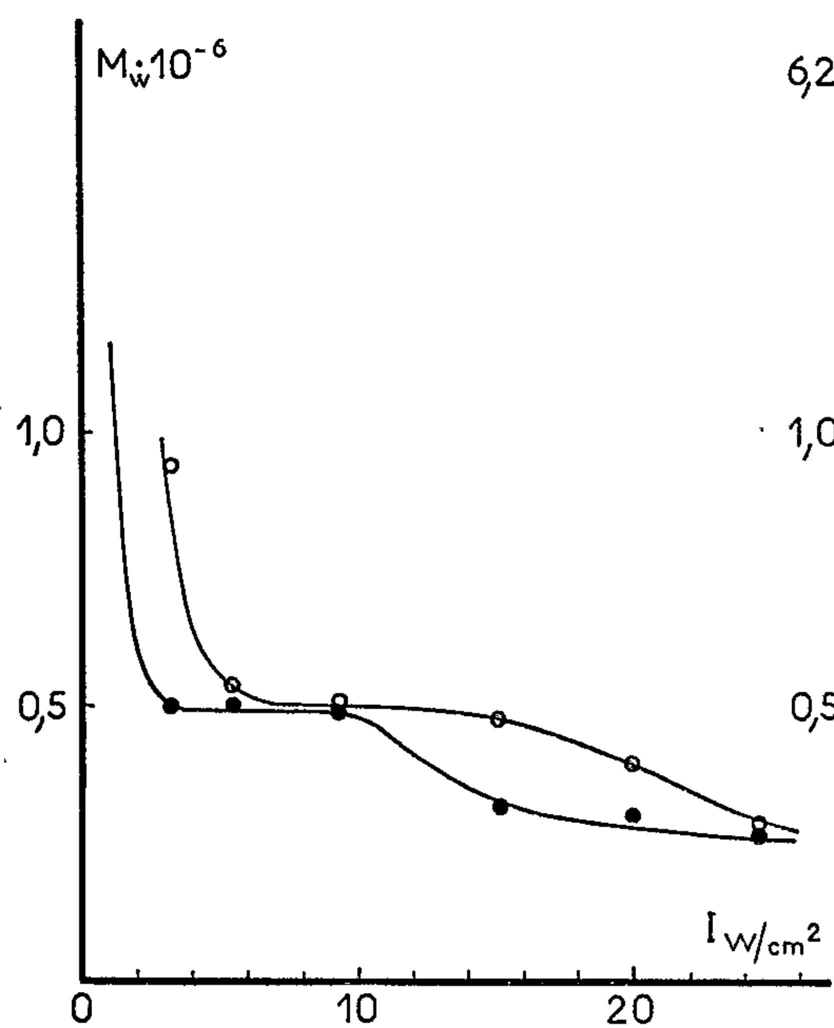


Fig. 3.

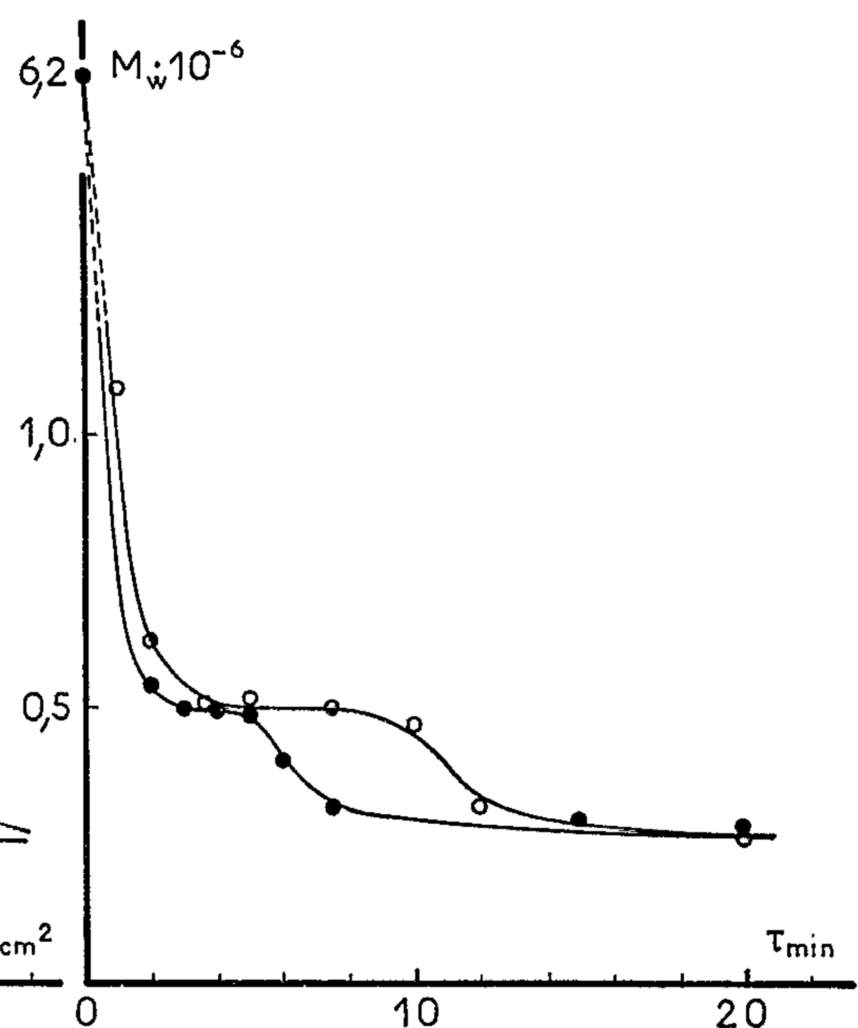


Fig. 4.

Fig. 3. — Masse moléculaire M_w du DNA de thymus de veau, en fonction de l'intensité ultrasonore, pour deux valeurs de la durée d'irradiation.

Fig. 4. — Masse moléculaire M_w du DNA de thymus de veau, en fonction de la durée de l'irradiation ultrasonore, pour deux valeurs de la concentration des solutions irradiées.

2° *Influence de l'intensité du faisceau ultrasonore.* — Nous avons observé pour le DNA de thymus de veau que la dégradation ne se produit que si l'intensité dépasse le seuil de cavitation situé à $I \neq 0{,}1$ W/cm². Ce seuil a été identifié grâce à la luminescence du 4-aminophtalhydrazide. La figure 3 montre, d'autre part, la variation de M_w en fonction de I pour la solution de DNA de thymus de veau précédente, lorsque la durée de l'irradiation est fixée respectivement à 5 et 10 mn. Un palier est à nouveau observé, pour la même valeur de M_w que ci-dessus.

3° *Influence de la concentration c en DNA.* — D'autres expériences ont montré qu'à puissance donnée le palier est atteint d'autant plus vite, et qu'il est d'autant plus court, que la concentration *c* des solutions soumises à l'irradiation est plus élevée. Ce fait est illustré sur la figure 4 relative à deux solutions de DNA de thymus de veau de concentrations respectives 26.10^{-5} g/ml et 52.10^{-5} g/ml, pour une intensité I égale à 9,3 W/cm². D'autre part, pour une durée d'irradiation donnée, le palier se présente à une puissance d'autant plus faible, et il est d'autant plus court, que la concentration *c* est élevée. Peut-être est-ce parce que les précédents auteurs [1] employaient une concentration double de la concentration maximale utilisée ici, que l'existence du palier ne s'était pas manifestée au cours de leurs expériences.

Conclusions. — L'existence de paliers sur les figures 1 à 4 signifie que les segments de masse $M_w = 5.10^5$ pour le DNA de thymus de veau, et de masse $M_w = 3{,}8.10^5$ pour le DNA d'*E. coli*, résistent davantage à l'irradiation ultrasonore que le DNA initial et que les produits de dégradation intermédiaires. Ce fait pourrait s'expliquer par l'existence de points de fragilité dans la molécule de DNA, postulée par différents auteurs [3], et l'on doit rappeler que des expériences de dégradation enzymatique [4] avaient déjà fourni pour le DNA de thymus de veau des segments résistants d'une masse moyenne identique à la précédente.

Dans une prochaine publication, nous étudierons la morphologie des segments résistants et montrerons qu'ils sont approximativement rectilignes. Signalons dès maintenant qu'aucune augmentation de la densité optique à 2 600 Å n'a été observée et que, par conséquent, les segments résistants ont conservé la structure en double hélice; autrement dit, la dégradation ultrasonore a sectionné la molécule initiale en segments plus courts sans modifier sensiblement leur structure.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

[1] P. Doty, B. B. Mc Gill et S. A. Rice, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 432.

[2] S. A. Hawley, R. M. Macleod et F. Dunn, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 35, 1963, p. 1285.

[3] Ch. Sadron, *Proc. Third Int. Cong. Bioch.*, Bruxelles, 1955, p. 125.

[4] G. Bernardi, M. Champagne et Ch. Sadron, *Biochem. Biophys. Acta*, 45, 1961, p. 1.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence dans le plasma sanguin de nouvelles substances organiques iodées.* Note (*) de MM. **Paul Blanquet, Gaston Meyniel, Jean-Albin Berger** et Mme **Madeleine Croizet**, transmise par M. René Fabre.

Aux périodes précoces après l'injection d'iode 131, il existe dans le plasma des composés organiques iodés ne correspondant à aucun des acides aminés iodés actuellement connus. Il s'agit vraisemblablement de polypeptides à métabolisme rapide comparables à ceux précédemment détectés dans la thyroïde par Lissitzky-Grégoire et Limozin et qui passent inaltérés de la glande dans le sang. Leur teneur augmente sous l'action d'injections d'hormones synthétiques posthypophysaires.

Au cours de recherches antérieures ([1]) effectuées sur l'animal nous avons constaté que la courbe, exprimant la radioactivité organique du plasma du Rat présentait, au cours des premières heures suivant l'injection de ^{131}I, un maximum très marqué et l'un d'entre nous ([2]) a également signalé ce fait chez l'Homme.

L'existence de ce « phénomène rapide » est susceptible d'expliquer certaines anomalies et contradictions, constatées classiquement dans l'étude de l'hormonogenèse thyroïdienne, et qui ne semblent pas encore avoir trouvé de solution satisfaisante.

Nous avons donc recherché s'il existait, dans la thyroïde, des substances autres que celles qui y sont habituellement signalées, à savoir les iodothyronines, les iodotyrosines et l'iode minéral. Sur un hydrolysat de glandes thyroïdes prélevées au maximum 6 h après l'injection du traceur, nous avons appliqué une technique de séparation publiée par ailleurs ([3]), et fondée sur l'utilisation d'une colonne de résine échangeuse d'anions Dowex 1 X 2 (200-400 mesh).

Le premier pic radioactif, obtenu lors de l'élution à l'aide d'acide chlorhydrique 0,20 N, contenant 3,75 % de *n*-butanol, s'est révélé composé de plusieurs substances radioactives, donnant une réaction positive à la ninhydrine. En chromatographie sur papier Whatman n° 2, avec le solvant Partridge-diphasique, les R_f de ces composés sont les suivants : 0,06, 0,12, 0,18, 0,40 et 0,60.

L'une de ces substances correspondant toujours à une radioactivité importante possède un R_f (0,18) voisin de celui des iodures, aussi a-t-on cru pendant longtemps qu'il s'agissait des iodures eux-mêmes. Or, la résine Dowex 1 X 2, dont on a élué ces substances iodées retient très fortement les iodures, qu'on ne peut désorber ensuite que par un solvant beaucoup plus actif tel le salicylate de sodium 0,50 M ([3]).

Une autre technique utilisant une colonne de chlorure d'argent ([4]) permet également de retenir les iodures à l'état Ag I, tout en laissant

filtrer les mêmes substances radioactives. Ces expériences ont été confirmées en surajoutant à l'hydrolysat initial, contenant les composés marqués à ^{131}I, de l'iodure marqué à ^{125}I, qui reste totalement fixé tant sur la résine, que sur le chlorure d'argent.

Ces constatations expérimentales recoupent d'ailleurs celles de Lissitzky-Grégoire et Limozin [(5), (6), (7)], qui, par des techniques différentes, ont pu mettre en évidence des peptides iodés intrathyroïdiens de R_f comparables.

Nous avons pensé que le « phénomène rapide » [(1), (2)] observé au niveau du plasma correspondait peut-être à la libération par la thyroïde de substances circulantes de structure analogue à celles détectées dans la glande [(5), (6), (7)]. Un extrait butanolique, en milieu ammoniacal (pH 9) du plasma peut-être obtenu après exclusion préalable des iodures de ce dernier, soit par le chlorure d'argent, soit par une résine amionique Dowex 1 X 2.

Le résidu provenant de l'extraction par le butanol ammoniacal est concentré sous pression réduite et chromatographié sur papier Whatman n° 2 en solvant Partridge-diphasique.

Le développement de la chromatographie montre de façon régulière une zone de radioactivité ayant pour R_f 0,18-0,24.

Mais les substances circulantes ne sont que partiellement solubles dans le butanol ammoniacal. Leur méthode d'isolement de choix est constituée par la séparation sur résines aniocationiques (8). La fraction constituée par le liquide d'élution par NaCl de deux colonnes superposées de résine Dowex 50 W-X 2 et de résine Dowex 1 X 2 contient ces composés en totalité. Enfin, nous avons utilisé le Séphadex G 25 associé à la résine Dowex 1 X 2, l'ensemble étant élué par l'eau distillée et le Séphadex G 25 remplaçant la résine cationique Dowex 50 W-X 2. Dans tous les cas, la chromatographie sur papier Whatman n° 2 en solvant Partridge-diphasique, nous a permis de caractériser des taches radioactives d'intensité variable, très faible pour trois d'entre elles (R_f respectifs : 0,50, 0,74 et 0,96) et plus important pour la quatrième de R_f 0,18 à 0,24, qui, en outre, donne une réaction à la ninhydrine fortement positive. L'utilisation d'un témoin interne de $^{125}I^-$ montre également qu'il ne peut s'agir d'iodure. Cette dernière tache, assez fortement radioactive, semble être constituée par la même substance, que celle préalablement isolée de l'hydrolysat thyroïdien. En effet, nous avons pu montrer que l'administration d'hormones synthétiques posthypophysaires augmente de façon notable la concentration du composé organique iodé de R_f (0,18-0,24) tant dans la thyroïde que dans le plasma. L'action est particulièrement nette pour la lysine-8-vasopressine (vasopressine) et la phényl-2-lysine-8-vasopressine (octapressine). Ceci permet de supposer que certaines substances iodées organiques nouvelles passent sans modification de la thyroïde dans le sang.

Nous avons pensé qu'il s'agissait d'un peptide iodé. C'est pourquoi, nous avons tenté d'appliquer sur cette substance diverses techniques d'hydrolyse. Plusieurs agents enzymatiques utilisés (trypsine, chymotrypsine, pepsine, peptidase et même pancréatine) n'ont pas permis une hydrolyse correcte. Seule l'hydrolyse à l'autoclave et en ampoule scellée, à l'aide de HCl 6 N, pendant 12 à 24 h, nous a donné des résultats satisfaisants.

Une chromatographie sur papier Whatman n° 2 avec le solvant Partridge diphasique du résidu d'hydrolyse obtenu nous a montré que la tache radioactive primitive (de R_f égal à 0,18-0,24), disparaissait, mais qu'on pouvait détecter par contre un ensemble de taches, de R_f supérieurs à 0,60 à savoir : 0,63, 0,70, 0,75, 0,82 et 0,95.

Si l'on pousse l'hydrolyse initiale jusqu'à 36 h, ces taches disparaissent à leur tour. Seule une substance radioactive, de R_f égal à 0,50 peut être détectée, accompagnée de traces d'iodures. Ce R_f est celui de la diiodotyrosine (DIT).

L'interprétation de ces résultats est assurément délicate, car, si l'on trouve, après une hydrolyse acide inférieure à 24 h, des substances radioactives de R_f voisins de celui des thyronines, il est peu probable qu'il s'agisse de ces dernières, dans un plasma prélevé si précocement après l'injection de ^{131}I. Par contre, puisqu'une hydrolyse acide plus poussée conduit à la diiodotyrosine, comme terme ultime, nous avons pensé que les diverses substances radioactives précédentes, de R_f supérieurs à 0,50, pouvaient-être constituées par des dipeptides diversement iodés et en particulier par le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé, résultant du couplage peptidique de deux molécules de diiodotyrosine. Nous nous attachons à préciser expérimentalement cette hypothèse.

Ces données expérimentales confirment qu'il existe dans la thyroïde des composés organiques iodés différents des iodothyronines et des iodotyrosines et semblent démontrer que certaines de ces substances participent au « phénomène rapide » et passent inaltérées dans le sang.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Blanquet, C. Vrignaud, M. Croizet, A. Brandrick et G. Meyniel, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 804.
(2) R. Rivière, D. Comar, P. Blanquet et C. Kellershohn, *Nature*, 200, 1963, p. 682.
(3) G. Meyniel, P. Blanquet, J.-A. Berger, M. Croizet et G. Gaillard, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1964 (sous presse).
(4) K. Fletcher, *Biochem. J.*, 67, 1957, p. 140.
(5) S. Lissitzky, J. Grégoire, N. Limozin et Mme J. Grégoire, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 565.
(6) S. Lissitzky, J. Grégoire, Mme J. Grégoire et N. Limozin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2794.
(7) S. Lissitzky, J. Grégoire, Mme J. Grégoire et N. Limozin, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1, 1961, p. 519.
(8) P. Blanquet, G. Meyniel et J.-C. Savoie, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 217.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté de Médecine de Bordeaux et Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand.*)

PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Caractéristiques de l'activité antimitotique de dérivés de la dihydroquinazolone étudiée sur la cellule végétale.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, transmise par M. René Fabre.

Les composés étudiés sont surtout des inhibiteurs du cloisonnement cellulaire et, pour des concentrations plus élevées, des inhibiteurs préprophasiques. Les dérivés méthylés sont, en outre, doués de propriétés chromatoclasiques qu'on ne retrouve pas chez leurs homologues supérieurs.

Divers dérivés de la quinazolone ([1]) s'étant montrés capables d'inhiber la formation d'un granulome à la suite de l'injection d'huile de croton chez le Rat, on pouvait penser qu'ils étaient peut-être doués de propriétés antimitotiques, d'autant plus que leur métabolisme permet de les rapprocher, à certains égards, des bases pyrimidiques naturelles dont ils pourraient éventuellement se montrer antagonistes.

Quelques expériences préliminaires nous ayant confirmé l'existence de ces propriétés antimitotiques, nous en avons étudié les modalités en utilisant pour cela les méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. selon notre technique habituelle.

Les composés que nous avons étudiés présentent les formules suivantes :

		Solubilité dans l'eau.
I.	Méthyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4	0,8 % à 23°C
II.	Iodométhylate du précédent	Voisine de 2 % à 25°C
III.	Méthyl-1 dihydro-1.4 quinazolone-4	> 20 % à 23°C
IV.	Éthyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4............	2,23 » 23 »
V.	N-propyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4.........	0,4 » 37 »
VI.	N-propyl-1 dihydro-3.4 quinazolone-4.........	6,6 » 22 »
VII.	Isopropyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4........	0,6 » 37 »

Dans tous les cas, nous avons déterminé la concentration maximale inactive. En augmentant la concentration, on observe avec tous ces composés une inhibition du cloisonnement cellulaire et, pour certains d'entre eux seulement (I et III), l'apparition de fragmentations chromosomiques. Un effet mitodépresseur plus ou moins prononcé se produit également et va généralement jusqu'à provoquer la cessation totale de l'activité mitotique; avant cet arrêt, il peut arriver qu'un certain nombre de stathmocinèses se forment. Enfin, nous avons déterminé, pour tous les composés, la concentration minimale qui provoque la mort de toutes les cellules en moins de 24 h.

Le tableau I permet de comparer l'activité des différents composés.

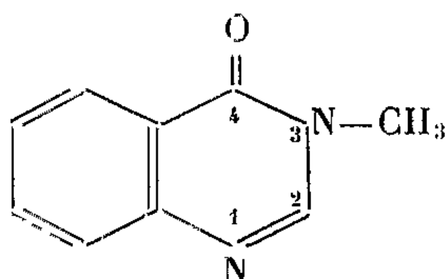
On peut dégager de ces résultats les conclusions suivantes :

1° Deux composés seulement présentent des propriétés chromatoclasiques : ce sont la méthyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4 et la méthyl-1

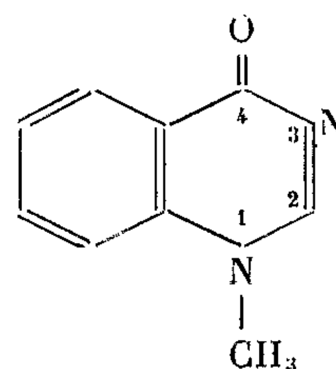
TABLEAU I.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Concentration maximale inactive	10^{-7} M	10^{-6} M	5.10^{-7} M	$\leq 10^{-7}$ M	$< 2,5.10^{-8}$ M	$7,5.10^{-7}$ M	5.10^{-9} M
Effet chromatoclasique	$2,5.10^{-7}$ M	0	10^{-5} M	0	0	0	0
Effet mitoclasique :							
stathmodiérèses	10^{-6} M	5.10^{-5} M	10^{-6} M	$< 10^{-7}$ M	$2,5.10^{-8}$ M	$> 10^{-6}$ M	10^{-8} M
stathmocinèses	–	–	–	10^{-6} M	$2,5.10^{-6}$ M	–	5.10^{-6} M
Effet mitodépresseur	$2,5.10^{-6}$ M	5.10^{-6} M	–	10^{-6} M	$2,5.10^{-6}$ M	$> 5.10^{-6}$ M	5.10^{-7} M
Effet mitostatique	5.10^{-6} M	10^{-5} M	–	5.10^{-6} M	$2,5.10^{-6}$ M	10^{-5} M	10^{-6} M
Effet léthal en moins de 24 h	5.10^{-5} M	$> 5.10^{-5}$ M	10^{-4} M	10^{-5} M	$> 2,5.10^{-6}$ M	5.10^{-5} M	10^{-5} M

dihydro-1.4 quinazolone-4; cette dernière ne produisant d'ailleurs des fragmentations chromosomiques que pour des concentrations nettement plus élevées.



Méthyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4.



Méthyl-1 dihydro-1.4 quinazolone-4.

2° L'iodométhylation de la méthyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4 entraîne une diminution des propriétés mitoclasiques et la disparition totale des propriétés chromatoclasiques. Au contraire, l'action inhibitrice sur l'entrée en mitose ainsi que la toxicité sont peu modifiées, bien que légèrement atténuées.

3° Le composé le plus efficace est l'isopropyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4, suivi de la N-propyl-3 dihydro-3.4 quinazolone-4; actifs aux concentrations les plus faibles, les deux corps ont surtout la propriété d'inhiber le cloisonnement cellulaire; des cellules binucléées se forment déjà en grand nombre avec des concentrations qui n'exercent aucun effet mitodépresseur. Ces cellules binucléées entrent à leur tour en mitose et de nouvelles irrégularités apparaissent en proportion élevée, résultant de fusions entre groupes de chromosomes voisins; une des plus fréquentes est la formation de cellules à trois noyaux dont le médian est tétraploïde et l'on constate souvent, lors de la mitose suivante, que ce dernier entre en prophase un peu plus tardivement que les deux autres. On conçoit facilement qu'après deux ou trois cycles mitotiques anormaux de ce type, il devienne pratiquement impossible d'analyser les anomalies observées.

Pour des concentrations plus élevées, apparaît une action inhibitrice sur l'entrée en mitose qui peut aller jusqu'à provoquer la cessation totale de l'activité mitotique. Lorsqu'on fait agir des concentrations assez élevées

pendant des temps courts, on constate que les métaphases deviennent toutes des stathmocinèses, mais cet effet n'est jamais quantitativement très important, car il ne précède que de peu la disparition des mitoses.

4° La substitution alcoylée en position 1 entraîne, par rapport à la substitution en position 3, dans les deux cas étudiés, une diminution de la toxicité mais, plus encore, une diminution de l'activité antimitotique dont les caractéristiques ne subissent, toutefois, aucune modification.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) Préparés par les Laboratoires Jacques Logeais.

(*Faculté de Pharmacie de Paris*
et *Unité de Chimiothérapie expérimentale*
de l'Institut Gustave Roussy.)

VIROLOGIE. — *Une réaction sérologique rapide de mesure des anticorps antibovipestiques.* Note (*) de M. **Konrad Bögel** (1), Mme **Gisela Enders-Ruckle** (2) et M. **Alain Provost** (3), présentée par M. Clément Bressou.

La réaction d'inhibition de l'hémagglutination (I. H.) des hématies de singes africains par l'hémagglutinine du virus de la rougeole est un bon indicateur de la présence d'anticorps antipestiques dans les sérums de bovins. Des titres significatifs sont obtenus 9 à 12 jours après l'infection virulente; on les retrouve également chez les bovins succombant à l'infection pestique. Jusqu'à présent, on n'a pas pu mettre en évidence d'inhibiteurs non spécifiques ni d'anticorps paraspécifiques sur plus de 1000 sérums d'Allemagne ou de République Centrafricaine, pays libres de l'enzootie bovipestique. Par sa rapidité et sa simplicité, cette réaction convient parfaitement au sérodiagnostic. Elle est particulièrement recommandée aux pays pour lesquels existe un interdit d'introduction des antigènes bovipestiques.

Les recherches sérologiques sur la peste bovine ont plusieurs défauts. En effet, les anticorps fixant le complément n'apparaissent que relativement tard après l'infection et pour peu de temps. La réaction de fixation du complément conserve toutefois sa valeur pour la recherche de l'antigène pestique, à l'égal de la réaction de précipitation en gélose. Cette dernière est simple à réaliser mais nécessite plus de 24 h pour établir un diagnostic; elle se limite par ailleurs à la recherche de l'antigène, sans permettre une mesure fidèle des anticorps. Les réactions de neutralisation sur lapins ou à l'aide de cultures cellulaires demandent trop de temps pour s'imposer comme réactions utilisables pour le diagnostic, sont relativement coûteuses et n'offrent pas toute sécurité, par suite des souillures éventuelles des cultures cellulaires dont l'usage est d'ailleurs jusque-là limité à quelques instituts. Dans les pays pour lesquels existe un interdit d'importation du virus bovipestique, le choix des réactions utilisables est encore plus réduit.

Pour ces différentes raisons, le diagnostic de la peste bovine à l'aide d'une méthode sérologique n'est pas possible dans toutes les régions du globe. La situation se complique d'autant plus que se multiplient les souches « hypovirulentes » du virus et que le diagnostic clinique est gêné par d'autres maladies infectieuses rassemblées récemment sous l'étiquette de maladies pestiformes.

Nous avons été amenés ainsi à examiner si la parenté sérologique relativement étroite qui existe entre les virus de la rougeole et de la peste bovine [(8), (9)] pouvait être mise à profit pour le diagnostic de cette dernière. Comme on le sait, le virus de la rougeole, à l'inverse de celui de la peste bovine, agglutine les hématies de singe (4). Par ailleurs, Waterson, Rott et Ruckle-Enders (5) ont démontré qu'on pouvait mettre en évidence des anticorps antipestiques avec le système hémagglutinine morbilleuse-hématies de singe. Il restait à établir jusqu'à quel point cette réaction d'inhibition de l'hémagglutination (I. H.) était utilisable pour

le diagnostic de la peste bovine. Ces recherches ont été commencées en Allemagne [(1), (2)] et terminées au Tchad.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé dans nos études sur la réaction d'inhibition de l'hémagglutination (I. H.) l'hémagglutinine morbilleuse non infectieuse (5), obtenue par action de l'éther et du tween 80. On peut importer commodément sous les tropiques l'antigène stabilisé (7) et le conserver sans perte de titre pendant plusieurs semaines au réfrigérateur ou plusieurs mois à — 20°C.

Un tampon véronal à pH 7,9 est utilisé pour diluer les sérums, l'hémagglutinine et les suspensions d'hématies.

Les sérums doivent être inactivés pendant environ 30 mn à 56°C puis traités par un culot d'hématies de singe afin d'épuiser les hétéroagglutinines; une inactivation imparfaite entraîne l'hémolyse des hématies.

Pour réaliser cette adsorption, après dilution des sérums au 1 : 2, on ajoute à 1,2 ml du sérum dilué une goutte de culot globulaire; en cas de nécessité, on peut également utiliser les hématies diluées au 1 : 4. Les mélanges sont incubés pendant 1 h au bain-marie à 37°C et agités violemment une fois ou deux. La sédimentation s'opère par repos d'une nuit dans le réfrigérateur ou par centrifugation. Des dilutions des sérums ainsi traités sont réparties dans des tubes de Kahn ou sur des plaques de « plexiglass » : mélange de 0,2 ml de la dilution (de raison 2) de sérum et de 0,2 ml d'antigène (4 unités hémagglutinantes 100 %). On laisse pendant 1 h à température ambiante, puis on ajoute dans chaque tube 0,4 ml de la suspension d'hématies au 1 : 250 (soit à 0,4 %). On lit après séjour de 45-60 mn à 37°C. Il ne faut pas attendre davantage car les agglutinats ont tendance à glisser dans le fond des tubes, transformant ainsi une réaction positive en une réaction négative.

On choisit comme titre la plus grande dilution du sérum qui inhibe complètement l'hémagglutination.

Résultats et discussion. — Les premières recherches sur près de 1000 sérums de bovins d'Allemagne ou de la République Centrafricaine, régions indemnes de peste bovine, ont montré qu'il n'existait pas chez les bovins d'inhibiteurs non spécifiques ni d'anticorps paraspécifiques. Les titres des sérums négatifs sont inférieurs au 1 : 2.

Après l'infection des bovins d'expérience avec des souches bovipestiques virulentes ou atténuées, on trouve des titres significatifs à partir du 9-12e jour. Étant donné que les animaux infectés avec une souche virulente meurent pour la plupart en 10 à 14 jours, le test d'inhibition de l'hémagglutination (I. H.) a donc une certaine utilité pour le diagnostic de la peste lors de la phase finale de la maladie.

Les titres des anticorps I. H. ne sont pas très élevés (2^{-4} à 2^{-6}) mais sont significatifs car leur valeur initiale avant infection ainsi qu'aux 3e et 6e jours est toujours inférieure au 1 : 2.

D'après notre expérience actuelle, ces titres restent stables pendant des semaines et des mois.

Le test d'inhibition de l'hémagglutinine morbilleuse a donc son utilité dans le diagnostic de la peste bovine si l'on suspecte cette dernière. Il constitue surtout une réaction de choix dans les recherches sur le contrôle des vaccinations et le degré d'immunité postvaccinale des populations bovobubalines.

Cette réaction est particulièrement recommandée en Europe et dans les autres contrées du globe où est prohibée l'introduction de virus bovipestique; en effet, l'hémagglutinine morbilleuse est maintenant commercialisée et il est facile de se procurer des hématies de singes africains.

En raison de sa technique simple et sûre et de sa rapidité, la réaction I. H. surclasse les autres méthodes de recherches sérologiques sur la peste bovine. Nous montrerons que grâce à une modification de technique, il est possible de mettre en évidence le virus bovipestique dans des extraits de ganglions lymphatiques. Si l'on y ajoute la technique de précipitation en gélose, nous disposons donc maintenant de moyens simples et sûrs de sérodiagnostic de la peste bovine.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Virologiste du Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, 74 Tübingen, Allemagne fédérale, travaillant maintenant à l'Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux.

(2) Virologiste du Medizinisches Landesuntersuchungsamt, 7 Stuttgart, Allemagne Fédérale.

(3) Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux, Laboratoire de Farcha, Fort-Lamy, République du Tchad.

(4) J. R. Periez et Ch. Chany, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 820.

(5) A. P. Waterson, R. Rott et G. Ruckle-Enders, *Naturforschung*, 18 *b*, 1963, p. 377.

(6) G. R. Scott et R. D. Brown, *Bull. epiz. Dis. Afr.*, 9, 1961, p. 83.

(7) Behringwerke, Marburg, Allemagne fédérale.

(8) D. T. Imagawa, P. Goret et J. M. Adams, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (Wash.), 46, 1960, p. 1119.

(9) W. Plowright, *Ann. New York Acad. Sc.*, 101, 1962, p. 548.

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Mosaïque chromosomique, probablement radio-induite* in utero ([1]). Note (*) de MM. **Jérôme Lejeune**, **Roland Berger**, Mlle **Louise Archambault**, MM. **Raymond Gorin** et **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie.

Un, deux ou trois chromosomes « minutes » surnuméraires sont observés dans les cellules sanguines et cutanées d'un enfant qui attirait l'attention par un retard de l'éveil intellectuel et un développement physique à la fois dysmorphique et accéléré. Une irradiation au cours du premier mois *in utero* fait discuter la nature radio-induite de ces lésions.

Un garçon, né au terme d'une grossesse de 8 mois, accidentée entre le 2e et le 3e mois par une menace d'avortement, est examiné à l'âge de 25 mois. L'accouchement a été normal, le poids de naissance était de 2,500 kg.

Ce garçon retient l'attention par des troubles graves du développement mental et corporel.

a. Le retard de l'éveil intellectuel est très notable : premier sourire entre 2 et 3 mois; port de la tête à 6 mois; station assise à 18 mois. Actuellement, cet enfant se tient debout seul et marche sans appui. Mais le test psychomoteur (Brunet-Lézine) indique pour un âge réel de 25 mois un âge de développement de 8 mois pour le langage, de 16 à 21 mois pour les autres activités, soit un QI de 76.

Ces anomalies ne s'accompagnent pas d'autres troubles neuropsychiques.

b. Le développement corporel est à la fois dysmorphique et accéléré.

α. Les signes cliniques traduisent cette double anomalie. Dysmorphie crânio-faciale : microcéphalie relative, périmètre crânien de 0,45 m; hypertélorisme avec saillie des globes oculaires; faciès peu expressif et traits grossiers; implantation basse des pavillons des oreilles grands et assez bien formés; cou court; division palatine intéressant le voile osseux et membraneux, sans bec de lièvre; koïlosternie modérée; fossette présacrée bilatérale, sans fistule; cryptorchidie gauche.

Accélération de la croissance manifeste qui se traduit moins par la taille de 86 cm, le poids de 11,600 kg que par des dimensions des mains et des pieds qui correspondent à un âge de 4 ans. Il en est de même des organes génitaux externes, pénis et testicule droit (le gauche n'est pas perçu dans le scrotum).

Les examens complémentaires ne décèlent pas de lésions oculaires ni de présomptions de malformations viscérales. Ils ne décèlent pas non plus d'anomalies de l'aminoacidurie ni de l'hémogramme, réserve faite de la valeur basse de l'indice de segmentation nucléaire des granulocytes (ISN = 2,81). Les dermatoglyphes de l'enfant et de ses parents sont normaux. Les résultats d'analyses complémentaires en particulier hormonales ne nous ont pas encore été communiqués.

β. Les signes radiographiques confirment ce double processus pathologique.

Dysmorphie : os frontal petit; empreintes digitiformes crâniennes; selle turcique de dimensions réduites; rétrécissement du canal rachidien avec diminution des espaces interpédiculaires, aussi bien sur le rachis dorsal que sur le rachis lombaire, surtout à sa partie inférieure.

Maturation précoce : l'âge osseux est en avance de 3 à 4 mois selon Lefebvre; de 6 mois environ selon Greulich; de 1 an selon Tanner. Cette discordance s'explique par le développement plus important des petits noyaux épiphysaires des extrémités (mains et pieds).

c. Cet enfant est le premier-né de parents non consanguins, cliniquement normaux. La mère, âgée de 27 ans a eu d'une seconde grossesse un fils très bien constitué; une troisième grossesse a été interrompue au 3e mois par un avortement spontané; une quatrième grossesse en cours est arrivée actuellement au 4e mois sans incidents.

Cette femme appartient à une famille de huit enfants tous bien constitués.

Le père, âgé de 44 ans est le seul fils d'une femme qui aurait eu trois à quatre avortements spontanés; il exerce depuis 15 ans et sans incidents imputables aux rayons X la profession de radiologue. Sa femme n'a jamais participé à sa profession.

Lors du début de la grossesse, une radiopelvimétrie a été pratiquée et, d'après la date des dernières règles il appert que l'irradiation eut lieu au cours du premier mois de la vie fœtale, probablement lors de la fin de la première semaine.

Étude cytogénétique. — L'analyse de la garniture chromosomique de l'enfant a été réalisée à deux reprises sur le sang périphérique selon une microtechnique personnelle et sur biopsie de peau.

Les deux examens de sang ont donné des résultats identiques, le premier d'entre eux a été réalisé avant toute investigation radiologique à l'hôpital.

Caryotypes des cellules sanguines.

	46 ch. (XY).	46 ch. + 1 m.	46 ch. + 2 m.	46 ch. + 3 m.	Total.
1re culture.............	0	5	8	2	15
2e....................	0	7	5	0	12
		12	13	2	27

Sur 27 cellules analysées, toutes contiennent au moins un chromosome « minute ». Ces éléments à peu près ponctiformes sont du diamètre normal d'une chromatide mais leurs tailles ne semblent pas identiques, l'un d'eux étant notablement plus long que les autres. L'ensemble des trois fragments représente approximativement une quantité de matériel génétique de l'ordre de 1/3 à 1/2 de la longueur du chromosome 21 par exemple.

Les cellules d'un fragment de peau analysées après un mois de culture environ confirme la présence des trois lignées cellulaires et révèle l'existence d'une lignée normale.

L'analyse de sept subcultures ultérieures révèle une disparition des cellules contenant trois chromosomes « minute » et une diminution des cellules à 2 et 1 minute, bien que ce dernier caryotype semble s'établir à une fréquence stable après deux mois et demi de culture *in vitro*. Les données postérieures à la première culture ont été établies par simple décompte des « minutes », sans analyse du restant du caryotype.

TABLEAU I.

Caryotypes des cellules d'un fragment de peau.

	46 chr.	46 chr. + 1 m.	46 chr. + 2 m.	46 chr. + 3 m.	Total.
1re culture	7	12	1	3	23
2e »	17	5	0	0	22
3e »	21	4	0	0	25
4e »	17	4	4	0	25
5e »	18	7	0	0	25
6e »	17	8	0	0	25
7e »	23	2	0	0	25
8e »	19	6	0	0	25
	139	48	5	3	195

L'analyse des cellules sanguines de la mère a révélé un caryotype normal.

L'examen des cellules sanguines du père a mis en évidence l'existence d'une fraction non négligeable de cellules aneuploïdes. Sur 91 cellules analysées on trouve 83 caryotypes normaux (44 A + XY) et trois cellules ayant perdu un ou deux chromosomes, représentant probablement des artefacts. Par contre, on note quatre cellules à 47 chromosomes, deux ayant un chromosome moyen en surnombre XXY (?) et deux ayant un petit télocentrique en excès XYY (?). Enfin une cellule à 49 chromosomes par présence de trois surnuméraires (un moyen, un 4-5 et un grand acrocentrique).

Ces caryotypes aneuploïdes par hypersomie semblent refléter des anomalies acquises, en relation peut-être avec l'irradiation professionnelle. Par ailleurs, aucun remaniement chromosomique n'a été observé dans ces 91 cellules (ni « minute », ni dicentriques, ni anneaux).

Il est à noter que le sujet est en excellente santé et que son hémogramme est normal.

Discussion. — L'origine du chromosome « minute » ne peut être précisée, aucune indication cytologique ne permettant d'identifier l'élément dont il pourrait provenir. L'accélération de la croissance et le développement péno-testiculaire ne permettent pas non plus d'incriminer formellement le chromosome Y.

En culture de tissus la sélection à l'encontre des caryotypes à plusieurs minutes est évidente et la suprématie progressive des cellules normales révèle l'instabilité, *in vitro*, de ce fragment chromosomique.

L'irradiation professionnelle du père pourrait être mise en cause dans l'apparition de cette anomalie, fréquemment constatée dans les tissus irradiés. Cependant cette aberration n'a pas été signalée jusqu'ici chez l'Homme dans les syndromes constitutionnels. D'autre part, le mosaïcisme, la notion d'une irradiation très précoce du fœtus et la différence apparente entre les lignées sanguines et cutanées plaident en faveur d'une aberration apparue lors des premiers stades de l'embryogenèse.

Bien que cette interprétation ne puisse être formellement démontrée, l'ensemble des données permet de considérer la présente observation comme le premier cas chez l'Homme de mosaïque chromosomique probablement radio-induite *in utero*.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Energie atomique. Contrat N° 6024/r.

(*Chaire de Génétique fondamentale* et *Institut de Progénèse, 15, rue de l'École de Médecine, Paris, 6e.*)

PATHOLOGIE. — *Action inhibitrice du virus de la rubéole sur la multiplication de différentes cellules embryonnaires humaines cultivées* in vitro (1). Note (*) de MM. **André Boué** (2), **Stanley A. Plotkin** et Mme **Joëlle G. Boué**, présentée par M. Robert Debré.

L'inoculation du virus de la rubéole à des cultures de cellules diploïdes embryonnaires humaines établies à partir de certains organes (poumon, hypophyse) provoque une inhibition des divisions cellulaires; dans les cultures de cellules issues d'autres tissus (peau, muqueuse pharyngée, thymus) cette action inhibitrice n'est pas observée bien que ces tissus permettent également une bonne multiplication virale.

Dans une Note précédente (3), nous avons rapporté la possibilité d'établir des souches de cellules embryonnaires diploïdes humaines chroniquement infectées par le virus de la rubéole. Ces souches cellulaires peuvent être divisées régulièrement et le rythme des multiplications cellulaires est équivalent à celui des cellules non infectées.

Au cours d'essais menés parallèlement sur des cultures primaires de rein embryonnaire humain nous observions une évolution opposée. Ces cultures infectées par le virus de la rubéole sont trypsinées et divisées 6, 12 ou 30 jours après l'infection; après trypsination, la multiplication des cultures est arrêtée, les cellules survivent sans se diviser; l'examen microscopique montre une absence totale de mitoses dans les cultures infectées alors que dans les cultures témoins de nombreuses mitoses sont observées.

Cette divergence nous a conduits à étudier systématiquement l'action du virus de la rubéole sur la multiplication cellulaire dans les cultures de tissus embryonnaires humains.

Deux techniques ont été utilisées :

1. des cultures de cellules diploïdes établies à partir de cultures en explants selon le protocole décrit précédemment (3) et infectées par le virus de la rubéole, avant l'établissement de la souche cellulaire;

2. des cultures de souches de cellules diploïdes déjà établies et infectées en couche monocellulaire après plusieurs passages; nous avons établi certaines de ces souches, d'autres nous ont été fournies par L. Hayflick.

1. *Souches cellulaires diploïdes provenant de cultures d'explants infectées.* — Ces cultures ont été infectées avec le virus de la rubéole, puis des souches cellulaires ont été établies à partir de chacune des cultures infectées et de chacune des cultures témoins correspondantes.

Si des souches cellulaires ont pu être établies et multipliées régulièrement à partir des cultures d'explants de peau et de muqueuse pharyngée infectées par le virus, toutes les tentatives que nous avons faites à partir de

cultures de poumon ont été vouées à l'échec; la croissance des cellules ralentit puis s'arrête, parfois avant même de pouvoir faire la première trypsination, souvent après les deux ou trois premières trypsinations effectuées en vue d'établir une souche cellulaire. Par contre, il a été possible d'établir des souches cellulaires à partir des cultures des mêmes organes, non infectées par le virus.

Cet arrêt de la multiplication a pu être observé dans des cultures d'explants de poumon provenant de sept embryons; les cultures d'explants de peau des mêmes embryons ont permis d'établir des souches cellulaires chroniquement infectées par le virus sans modification apparente du rythme des multiplications cellulaires.

Les différentes souches de virus de la rubéole utilisées dans ces essais ont donné les mêmes résultats.

2. *Souches cellulaires diploïdes établies puis infectées en couche monocellulaire.* — Ces cellules supportent la multiplication du virus de la rubéole à un titre élevé sans lésions cellulaires apparentes; infectées, elles peuvent être maintenues en survie pendant plusieurs semaines. Si ces mêmes cellules, une fois infectées par le virus, sont trypsinées régulièrement et divisées selon le protocole normal d'entretien de ces souches cellulaires, leur évolution va varier selon la nature de l'organe dont elles sont issues.

Dans toutes les souches cellulaires issues de la peau ou de la muqueuse pharyngée, la division des flacons de cellules peut être poursuivie au même rythme que dans les cultures témoins (pendant au moins neuf trypsinations). Par contre, dans toutes les souches cellulaires issues du poumon et de l'hypophyse, les cellules cessent de se diviser; après trypsination les cellules restent en survie, sans lésions apparentes, mais ne se divisent plus. L'examen des chromosomes montre une inhibition rapidement totale des mitoses. Pour évaluer le nombre des mitoses, deux suspensions équivalentes de cellules W I-38, l'une infectée avec le virus de la rubéole (infectivité : 0,002 unité interférente par cellule), l'autre témoin, ont été distribuées dans une série de petites boîtes de Pétri avec lamelles; à chaque examen, toutes les mitoses présentes sur une lamelle sont dénombrées; le tableau suivant donne les résultats :

Nombre de mitoses observées.

Jour	1.	3.	5.	7.	8.	10.	12.	14.
Cellules infectées	82	45	60	Trypsination	10	1	0	Trypsination
» témoins	71	110	104	»	20	68	18	»

Après la deuxième trypsination aucune mitose n'a pu être observée dans les cultures infectées; la division des cellules témoins a pu être poursuivie normalement pendant plusieurs semaines.

Cet effet inhibiteur a été régulièrement observé, et quel que soit le nombre de passages subis par la souche diploïde avant l'inoculation virale [stades I, II ou III de Hayflick (4)].

Apparemment semblables, toutes les cellules des souches diploïdes humaines ont un aspect fibroblastique, quel que soit l'organe dont elles sont issues. Utilisant différentes techniques de cultures cellulaires, des souches cellulaires provenant d'embryons différents, des souches cellulaires ayant en un nombre différent de passages, différentes souches de virus, nous avons observé que le virus de la rubéole peut avoir *une action inhibitrice sur la division cellulaire*. Cet effet du virus est *sélectif* et n'atteint (parmi les organes étudiés) que les souches cellulaires issues du poumon et de l'hypophyse.

D'autres études sont en cours pour tenter d'établir quelles autres souches cellulaires pourraient être inhibées par le virus et quel est le mécanisme de cette inhibition.

L'étude du mécanisme de cette action du virus de la rubéole pourrait peut-être apporter des informations sur la genèse des malformations congénitales.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Ces recherches ont été effectuées au Wistar Institute à Philadelphie grâce à l'aide financière des National Institutes of Health (Grant n° AI-017-99) et de la Kennedy Foundation.

(2) Chargé de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire de la S.E.S.E.P., Château de Longchamp, Paris, 16e. Notre séjour au Wistar Institute a été possible grâce au C. N. R. S. et à la Philippe Foundation.

(3) A. Boué et S. A. Plotkin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 255.

(4) L. Hayflick et P. Moorhead, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 585.

HISTOPATHOLOGIE. — *Application à l'étude des pneumoconioses de la technique diffractographique.* Note (*) de MM. **Eugène Quinot** et **Maurice Grailles**, présentée par M. Albert Policard.

La connaissance de la présence et du pourcentage de quartz et des autres minéraux associés au quartz est capitale pour l'étude pathogénique des pneumoconioses chez les houilleurs. La technique de Debye-Scherrer permet l'analyse diffractographique au sein d'unités lésionnelles choisies microscopiquement.

La diffractographie des coupes microscopiques de tissus contenant des minéraux permet l'analyse qualitative et quantitative de ceux-ci (*histo-diffractographie*). Lors du premier Colloque anatomopathologique sur la pneumoconiose chez les houilleurs (Lille, 1956), nous avions donné les premiers résultats de son application à l'étude des lésions pneumoconiotiques; l'intérêt de cette étude est actuellement accru en raison des problèmes pathogéniques posés par *la fibrose pneumoconiotique à poussières mixtes*.

1. *Technique.* — Nous avions le choix entre plusieurs méthodes pour opérer l'étude diffractographique des minéraux inclus dans une coupe mince histologique :

1° soit tirer le radiogramme dans une chambre à réflexion de Seeman-Bohlin, ce qui présentait l'avantage de ne pas détruire la coupe incinérée en se contentant de la balayer par le faisceau du rayon X incident. Mais la surface prospectée par une telle méthode (quelques millimètres carrés) n'est pas représentative de la surface totale de la coupe;

2° soit tirer un radiogramme dans une chambre de Debye-Scherrer (*fig.* 1) en façonnant un fin bâtonnet composé par les particules minérales d'une ou deux coupes du tissu, épaisses de 20 μ et microincinérées. Une variante de ce procédé est l'inclusion de l'échantillon dans un tube de 3/10 de diamètre formé d'un verre de Lindemann de 1/100 de millimètre d'épaisseur. C'est à cette dernière méthode que nous avons donné la préférence.

Pour révéler les raies du radiogramme, il est possible soit d'opérer au moyen d'un compteur de photons, soit par la méthode photographique. La nature cryptocristalline de l'échantillon donne une diffusion intense des rayons X, créant ainsi un fond continu d'où émergent les raies du radiogramme. Il est plus facile et plus précis dans ces conditions d'utiliser la méthode photographique que le compteur Geiger-Müller. En utilisant la majeure partie des particules de deux coupes de 20 μ microincinérées, se suivant dans la série, il est possible de tirer des radiogrammes très lisibles présentant un nombre important de raies, l'échantillon étant irradié avec un faisceau quasi monochromatique très fin (2/10 de millimètre) durant une durée assez longue (3 h).

Les radiogrammes obtenus riches en raies permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative dans une coupe histologique et, en particulier, d'apprécier la quantité de quartz déposé dans les tissus. En effet, l'intensité

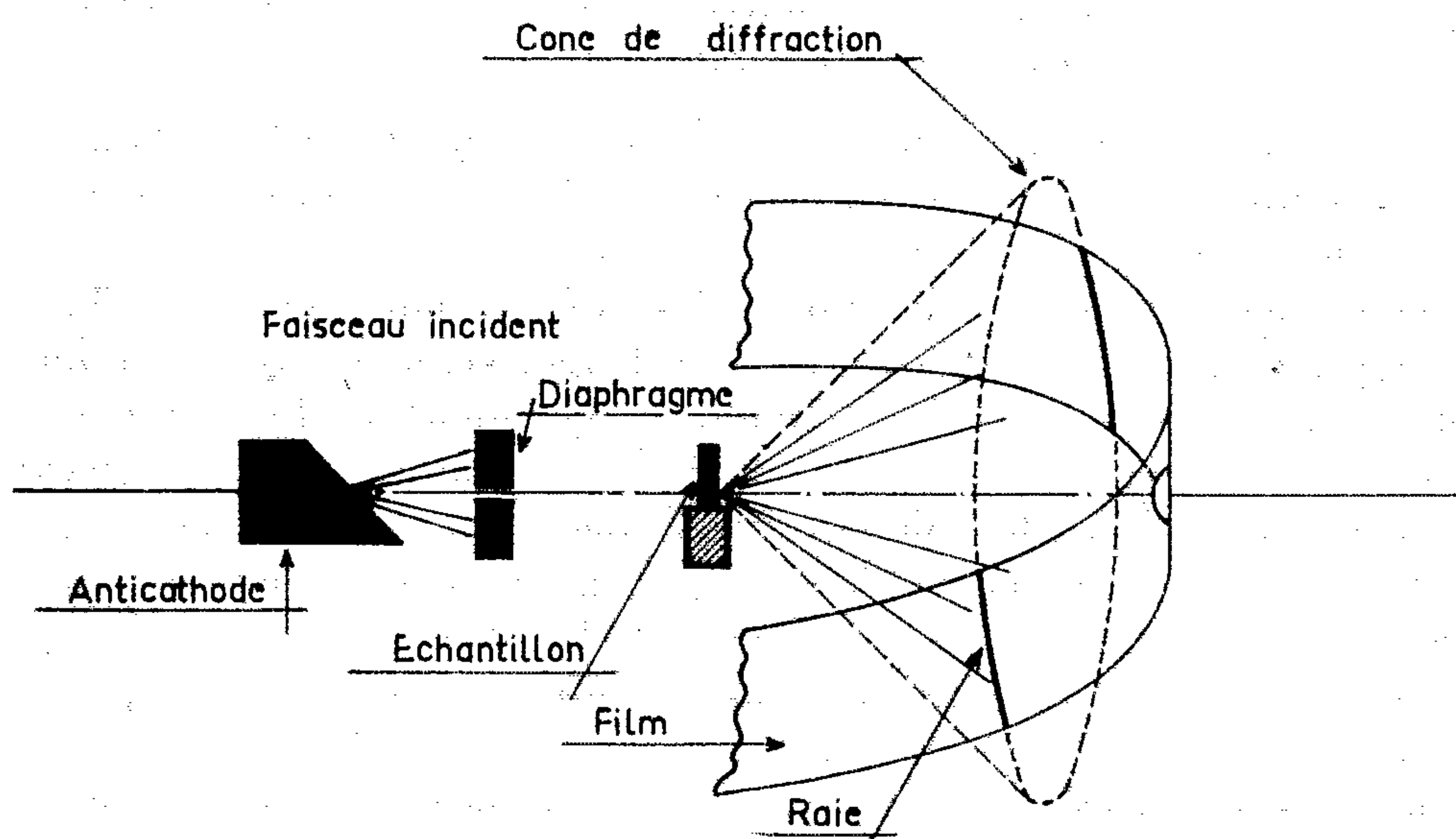


Fig. 1. — Schéma de montage (méthode de Debye-Scherrer).

de la raie principale du quartz, quand celui-ci est présent, est, dans des conditions d'irradiation bien définies, proportionnelle à la teneur en quartz. Après étalonnage, nous avons classé les différents radiogrammes obtenus

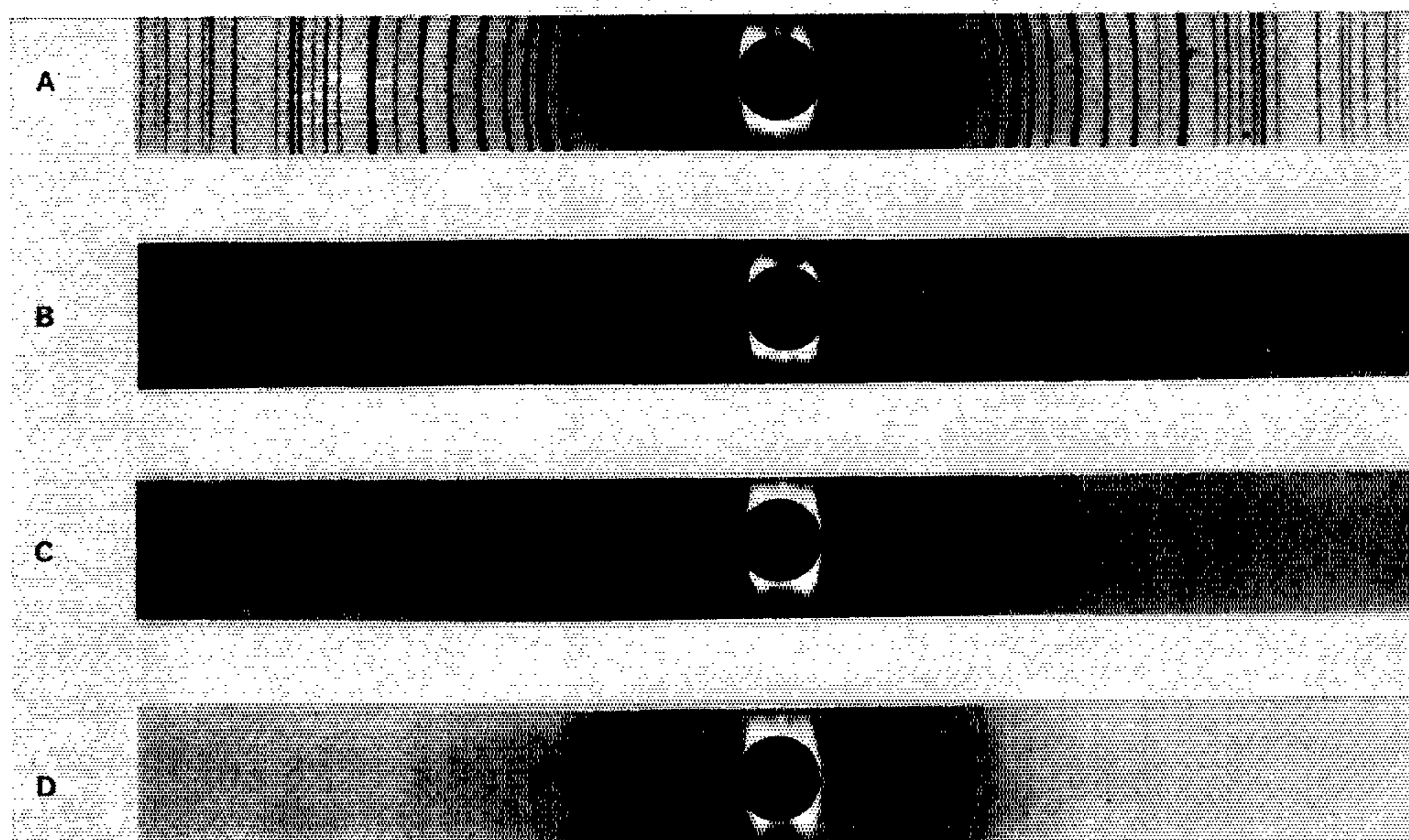


Fig. 2. — Radiogrammes.
A, radiogramme de référence pour le quartz; B, quartz (× × ×);
C, quartz (× × ; D, quartz (×).

suivant des teneurs en quartz croissant géométriquement et noté par une, deux ou trois croix (ce qui correspond à 3, 6 ou 12 %) (*fig.* 2).

L'analyse qualitative complète permet de déterminer les minéraux exogènes déposés dans les tissus (quartz, micas, kaolin, etc.) et les minéraux endogènes (dahllite, hydroapatite, whitlockite).

2. *Résultats.* — Nous avons analysé par cette méthode les échantillons de différentes lésions pneumoconiotiques, associées ou intriquées avec la tuberculose, chez des houilleurs.

Dans tous les cas ou existaient les lésions nodulaires, confluentes (pseudotumorales) classiques de la silicotuberculose, nous avons obtenu des radiogrammes correspondant à un pourcentage important de quartz (12 %).

Nous nous sommes intéressés principalement aux « *tuberculo-pneumoconioses* » en raison des difficultés du diagnostic anatomopathologique et de la présence fréquente de hyaline au sein des formations pseudotumorales. Nous avons constaté que dans la majorité des cas, les pourcentages de quartz au sein des masses sont aussi importants que ceux observés dans les lésions de silicotuberculose.

Dans ces observations, qu'il s'agisse de silicotuberculose ou de tuberculopneumoconiose, les analyses nous ont également montré la présence fréquente des micas et constante des minéraux calciques endogènes (dahllite le plus souvent, parfois whitlockite).

Les discussions sur la pathogénie des pneumoconioses à poussières mixtes exigent des corrélations anatomophysiques précises : l'histodiffractographie est d'un grand intérêt car elle répond à cette exigence, en analysant des unités lésionnelles microscopiques.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(*Centre d'Études médicales minières, Sin-le-Noble - Douai, Nord.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Biologie en vue des applications à l'Agriculture et à l'Industrie, vacante au Conservatoire National des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section d'Économie rurale.)

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur certaines équivalences de matrices.*

Note (*) de M. **Marcel Vivier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les matrices dont il s'agit sont décomposées en sous-matrices carrées commutables deux à deux.

1. K est un corps commutatif, E_p désigne la matrice unité de l'anneau matriciel $(p\times p)_K$. On se donne les matrices $M_i \in (p\times p)_K (0 < i \leq n)$ commutables deux à deux. *Elles engendrent le* K-*anneau* $H \in (p\times p)_K$. On considère les M_i comme les cases successives (ou termes en H) de la matrice

$$\text{(1)} \qquad L = |M_1 \ \ \ldots \ \ M_n|$$

dans la partition $(1\times n)_H$. Mais L est également élément de $(p\times np)_K$ et possède de ce fait un rang déterminé r.

Les matrices du module $(1\times n)_H$ construites à partir de L par un produit quelconque d'opérations élémentaires des types suivants :

1° permutation des cases;

2° addition à la case i de la case k multipliée par $\alpha_k \in H$ pour $k \neq i$,

sont dites équivalentes à L. Leur ensemble est la classe (L) et tous les éléments de (L) ont le rang r. La partie de H qui contient exclusivement tous les termes (en H) de la classe (L) est notée $\mathcal{M}$.

$R \in (p\times p)_K$ étant inversible on considère l'anneau $RHR^{-1} = H'$ et la matrice L' qui se déduit de $\tilde{L}$ (équivalente à L) en remplaçant chaque terme de $\tilde{L}$ par son homologue dans H'. Nous dirons que L' et $\tilde{L}$ sont similaires. Elles ont le même rang. Le transformé de $\mathcal{M}$ par R est noté $R\,\mathcal{M}\,R^{-1}$.

Lemme 1. — *Aucun élément de* H *ne peut avoir un rang supérieur à* r, *car si* $r < p$, *il existe un opérateur* R *qui transforme* L *en* L' *et* M_i *en*

$$\left|\frac{a_i}{0}\middle|\frac{b_i}{0}\right|, \qquad \textit{avec} \quad a_i \in (r\times r)_K$$

Les éléments de RHR^{-1} *admettent tous la décomposition*

$$\left|\frac{a}{0}\middle|\frac{b}{0}\right|, \qquad a \in (r\times r)_K.$$

2. $M_i^{k_i}\psi_i(M_i)$ *est, par hypothèse, le polynome normalisé minimal de* M_i. — ψ_i n'est pas divisible par M_i. M_i est du rang p si et seulement si $k_i = 0$ (¹). M_i est nilpotente au degré k_i si et seulement si $\psi_i = E_p$. ψ désigne le produit $\psi_1\ldots\psi_n$ et $(x_1\ldots x_n)$ le produit $\psi M_1^{r_1}\ldots M_n^{r_n}$.

LEMME 2. — *Pour $r=p$ on a $\psi=0$* (une démonstration n'est nécessaire que si $k_i \neq 0$ pour tout i).

L étant, par hypothèse, régulière à gauche, zéro est le seul élément de H qui annule séparément chaque M_i. On en conclut (avec $k'_i = k_i - 1$) que

$$(k'_1 \ldots k'_n) = 0, \tag{2}$$

d'où, compte tenu de (2), que

$$((k'_1 - 1) \ldots k'_n) = 0, \quad \text{etc.}, \qquad (0 k'_2 \ldots k'_n) = 0.$$

Cela posé, admettons l'existence d'une suite (S) d'égalités commençant par (2), ordonnée de telle sorte que chaque égalité résulte de la précédente et se terminant par

$$(0 \ldots 0 x_j k'_{j+1} \ldots k'_n) = 0. \tag{3}$$

Soit $\Pi = (k'_1 \ldots k'_{j-1} (x_j - 1) k'_{j+1} \ldots k'_n)$. On a $\Pi M_i = 0$ [par construction pour $i \neq j$, et en conséquence de (3) pour $i=j$], d'où $\Pi = 0$. On peut alors former une suite S′ homologue à S ayant $\Pi = 0$ pour terme initial et contenant l'égalité

$$(0 \ldots 0, (x_j - 1), k'_{j+1} \ldots k'_n) = 0. \tag{4}$$

Par récurrence, on trouve donc $(0 \ldots 0) = 0$.

C. Q. F. D.

COROLLAIRES. — 1. *Si les matrices M_i sont nilpotentes, on a $r < p$* (car dans l'hypothèse $r=p$ on devrait écrire, d'après le lemme, $\psi = E_p = 0$).

2. *Pour $r=p$, E_p est un élément de* H *puisque ψ contient nécessairement un terme du degré* 0 *par rapport à l'ensemble des M_i.*

3. Le polynome minimal de $\theta \in (p \times p)_K$ étant $\theta^k \Phi(\theta)$ (Φ non divisible par θ) nous appellerons *hauteur* de θ le rang de θ^x pour $x \geq k$. θ est nilpotente si et seulement si la hauteur de θ est nulle. La borne supérieure des hauteurs dans un ensemble de matrices est la hauteur de cet ensemble. Soit g la hauteur de H.

La partie maximale de hauteur nulle dans H est le *nilidéal* N et I désigne l'ensemble des éléments idempotents de H. Soit $\theta \in$ H, θ de hauteur h. On sait qu'il existe un opérateur R transformant θ en

$$\left|\begin{array}{c|c} a & 0 \\ \hline 0 & a' \end{array}\right| = m_1, \qquad a \in (h \times h)_K$$

dans les conditions suivantes :

a est inversible, son polynome minimal est Φ, a' est nilpotente au degré k.

En conséquence :

1° RHR^{-1} contient $\left|\begin{array}{c|c} a^k & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array}\right|$, donc aussi

$$l = \left|\begin{array}{c|c} E_h & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array}\right| \Rightarrow \text{hauteur de } I = g; \tag{5}$$

2° Tout élément de RHR^{-1} admet la décomposition

$$\left|\frac{x}{o}\middle|\frac{o}{y}\right|, \qquad x \in (h \times h)_K$$

et chacun des anneaux (x) et (y) est commutatif.

En supposant désormais $\theta \in \mathfrak{M}$, $h =$ hauteur de $\mathfrak{M}$, θ premier terme de $\tilde{L}$ équivalente à L on peut encore énoncer les propositions suivantes :

3° Puisque a est inversible, il existe dans la classe (L) un élément similaire à $[m_1 \ldots m_n]$ avec

$$m_i = \left|\frac{o}{o}\middle|\frac{o}{y_i}\right| \qquad \text{pour} \quad i \neq 1.$$

Comme la hauteur de $em_1 + m_i$ n'est égale à h que si celle de y_i est nulle, tous les y_i sont nilpotents.

4° La matrice $|a' y_2 \ldots y_n|$ est, d'après le corollaire 1, d'un rang inférieur à $p - h$ et les hypothèses : $h < p$, $r = p$ sont incompatibles. En conséquence :

Si L *est régulière à gauche* $(r = p)$, *la hauteur de* $\mathfrak{M}$ *est* p, $m_1 = a$, $m_i = o\ (i \neq 1)$.

5° *Pour que* L *soit du rang* p, *il faut et il suffit que* H *contienne* E_p (du lemme 1 et du corollaire 2).

6° Si $h = r$, la matrice $[a' y_2 \ldots y_n]$ est nulle.

4. Théorème 1. — *La hauteur* (h) *de* $\mathfrak{M}$ *est égale à la hauteur* (g) *de* H.

Soit $P \in I$, P de hauteur g. Il existe une similitude R qui transforme

$$P \text{ en } \left|\frac{E_g}{o}\middle|\frac{o}{o}\right|, \qquad M_i \text{ en } \left|\frac{P_i}{o}\middle|\frac{o}{Q_i}\right|,$$

$$P_i \in (g \times g)_K \qquad \text{et} \qquad P + M_i - PM_i \quad \text{en} \quad \left|\frac{E_g}{o}\middle|\frac{o}{Q_i}\right|.$$

On doit supposer Q_i nilpotente sinon la hauteur de H serait supérieure à g.

Dans ces conditions, la matrice $|P_1 \ldots P_n|$ qui engendre par ses termes un anneau contenant E est$_g$ régulière à gauche (§ 3, 5°); on a donc

$$h \geqq g. \tag{6}$$

D'où évidemment $h = g$.

C. Q. F. D.

Théorème 2. — *Deux éléments de* H *équivalents modulo* N *ont la même hauteur* [2].

N ayant structure d'anneau, le théorème est vrai dans la classe zéro de H/N. Soit $\theta \not\equiv o$ semblable à m_1 dans les conditions énoncées au paragraphe 3 et $\theta_1 \equiv o$ semblable à $\left|\frac{a_1}{o}\middle|\frac{o}{a'_1}\right| \cdot$ $a' + a'_1$ est nilpotente, je dis

que $a+a_1$ est régulière comme a. En effet, l'équation $ax+a_1x=0$ implique $a^n x \pm a_1^n x = 0$, $\forall n$ et l'on a, pour une valeur suffisante de n

$$a^n x = 0 \Rightarrow x = 0.$$

C. Q. F. D.

5. On considère la matrice

$$T = \begin{vmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_m \end{vmatrix}$$

dans laquelle L_i se décompose comme L en (1) en cases $M_{ij} \in (p\times p)_K$, M_{ij} et M_{kl} commutent quels que soient leurs indices et engendrent le K-anneau commutatif H_T. On définit la classe (T) comme la classe (L) par le jeu des opérations élémentaires 1° et 2° s'effectuant par lignes ou par colonnes de cases. $\mathfrak{M}_T$ est la partie de H_T utilisée pour écrire (T).

Théorème 3. — *Il existe une matrice* $\tilde{T}$ *équivalente à* T *dont tous les termes* (en H) *sont équivalents à zéro modulo* N *à l'exclusion peut-être des termes* 1,1-2,2, *etc. dont les hauteurs forment une suite non croissante.*

D'après 3° (§ 3), le théorème est vrai pour $m=1$.

Dans le cas général, soit h la hauteur de $\mathfrak{M}_T$ et $\theta \in \mathfrak{M}_T$, θ de hauteur h. Il existe une matrice $\tilde{T}$ équivalente à T dans laquelle θ occupe la case 1,1. Dans la première ligne et dans la première colonne, θ a la hauteur maximale. Il existe donc une matrice équivalente à T qui s'écrit en termes des classes de H/N : $\begin{vmatrix} \theta & 0 \\ 0 & T' \end{vmatrix}$.

On achève la démonstration en raisonnant sur T' comme on vient de le faire sur T et ainsi de suite de proche en proche.

On note $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_s$ les éléments respectifs des cases (1,1) (2,2)...(s, s) dont la hauteur n'est pas nulle ($\theta_{s+1} \equiv 0$). Il existe une matrice équivalente à $\tilde{T}$ dans laquelle la ligne i ($i<s$) s'écrit $|, \theta_i\ \theta_{i+l}\ldots 0|\ \theta_i$ ayant la hauteur maximale dans l'anneau (θ_i, θ_{i+l}) il s'ensuit que le produit $\theta_i\,\theta_{i+l}$ a la hauteur de θ_{i+l}. En conséquence, nous énoncerons :

Théorème 4. — $\theta_1 \times \theta_2 \times \ldots \times \theta_s \not\equiv 0$.

Conclusion. — Tous les mineurs (en termes de H) de T d'ordre supérieur à s sont $\equiv 0$ et il existe au moins un mineur d'ordre $s \not\equiv 0$. On peut dire que T est du rang s dans le quotient H/N et le théorème 2 nous permet d'affirmer que les hauteurs respectives des θ_i ont une signification intrinsèque dans H/N. m (ou n) étant supérieur à 1 on déduit d'ailleurs du théorème 3 que $\mathfrak{M}_T/N = H_T/N$ et que par conséquent $\mathfrak{M}_T$ et H_T ont la même hauteur.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Par convention, $(M_i)^0 = E_p$.

(2) L'équivalence modulo N est notée $\equiv$.

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur les solutions de l'équation de Milne généralisée.* Note (*) de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. René Garnier.

On montre d'abord par une étude directe de l'opérateur de Milne (1) que toute solution de l'équation de Milne est nécessairement (au moins) une fois continûment dérivable dans l'intervalle ouvert $]0, +\infty[$. On construit ensuite une équation intégrale singulière à noyau de Cauchy vérifiée par l'intensité émergente. La résolution de cette équation permet d'éviter complètement l'introduction de l'équation non linéaire de Chandrasekhar (1).

1. Définitions. — Soit l'équation de Milne généralisée (1)

$$(1.1)\qquad \mathcal{F}(t) = \mathrm{L}_t(\mathcal{F}) \equiv \int_0^{+\infty} \mathrm{K}(|t-\theta|)\,\mathcal{F}(\theta)\,d\theta \qquad (t \geq 0),$$

avec

$$\mathrm{K}(t) = \int_1^{+\infty} \psi\left(\frac{1}{x}\right)\frac{1}{x}e^{-tx}\,dx \qquad (t > 0).$$

Dans toute la suite, on suppose que la fonction $s \to \psi(s)$ définie dans $]0, 1[$ est de la forme :

$$\psi(s) = s^{\nu_0-1}(1-s)^{\nu_0-1}\tilde{\psi}(s) \qquad (\nu_0, \nu_1 > 0),$$

où $s \to \tilde{\varphi}(s)$ vérifie une condition de Lipschitz sur $[0, 1]$ et satisfait à $\tilde{\psi}(s) \geq 0$, $\forall s \in [0, 1]$; $\tilde{\psi}(0) \neq 0$, $\tilde{\psi}(1) \neq 0$. Soient $t \to f(t)$ et $t \to g(t)$ deux fonctions numériques définies respectivement dans un voisinage de l'origine $(t > 0)$ et dans un voisinage de l'infini. On note $\mathrm{C}(f(t), g(t))$ l'espace vectoriel sur R des fonctions numériques $t \to \Phi(t)$ continues dans $]0, +\infty[$ et vérifiant $\Phi(t) = \mathrm{O}(f(t))$ si $t \to +0$ et $\Phi(t) = \mathrm{O}(g(t))$ si $t \to +\infty$. On désigne enfin par $\mathrm{Lip}\,\alpha(f(t), g(t))$ l'ensemble des fonctions de $\mathrm{C}(f(t), g(t))$ vérifiant localement une condition de Lipschitz d'exposant α dans $]0, +\infty[$.

2. On peut démontrer les résultats suivants :

Lemme 2.1. — *La fonction* $t \to \mathrm{K}(t)$ *est dans* $\mathrm{C}(f_{\nu_0}(t), t^{-\nu_1}e^{-t})$, *où* $f_{\nu_0}(t) = t^{\nu_0-1}$, $\mathrm{Log}(1/t)$, 1 *suivant que* $0 < \nu_0 < 1$, $\nu_0 = 1$, $\nu_0 > 1$.

Lemme 2.2. — *Soit* $t \to \Phi(t)$ *mesurable, bornée dans tout intervalle compact de* $]0, +\infty[$ *et telle que* $\Phi(t) = \mathrm{O}(t^{-\nu}\mathrm{Log}^{\mu}(1/t))$ *si* $t \to +0$, $0 \leq \nu < 1$, $\mu \geq 0$ *et* $\Phi(t) = \mathrm{O}(t^p e^{at})$ *si* $t \to +\infty$, $p \geq 0$ (entier), $0 \leq a < 1$. *Alors la fonction* $t \to \mathrm{L}_t(\Phi)$ *est dans* $\mathrm{C}(f_\nu(t), t^p e^{at})$, *où* $f_\nu(t) = 1$, $\mathrm{Log}^{1+\mu}(1/t)$, $t^{\nu_0-\nu}\mathrm{Log}^{\mu}(1/t)$ *suivant que* $0 \leq \nu < \nu_0$, $\nu = \nu_0$, $\nu > \nu_0$.

Le théorème de Fubini permet d'écrire $\mathrm{L}_t(\Phi)$ sous la forme

$$\mathrm{L}_t(\Phi) = \int_1^{+\infty} \psi\left(\frac{1}{x}\right)\frac{1}{x}\varphi_t(\Phi(\theta); x)\,dx; \qquad \varphi_t(\Phi(\theta); x) = \int_0^{+\infty} e^{-x|t-\theta|}\Phi(\theta)\,d\theta.$$

PROPOSITION 2.1. — *Si* $\Phi \in C(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$ *alors, pour tout* $x \geqq 1$, *la fonction* $t \to \varphi_t(\Phi(\theta); x)$ *est dans* $\operatorname{Lip} \alpha(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$ *pour tout* $0 < \alpha < 1$.

Remarques. — En fait la fonction $t \to \varphi_t(\Phi(\theta); x)$ est deux fois continûment dérivable dans $]0, +\infty[$ pour tout $x \geqq 1$. Mais ce résultat n'est pas utile. Au contraire, la proposition précédente permet d'énoncer :

COROLLAIRE. — *Quel que soit* $\Phi \in C(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$, *la fonction* $t \to L_t(\Phi)$ *est dans* $\operatorname{Lip} \alpha(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$ *pour tout* $0 < \alpha < \nu_0$.

PROPOSITION 2.2. — *Quel que soit* $\Phi \in \operatorname{Lip} \alpha(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$, *la fonction* $t \to L_t(\Phi)$ *est dans* $\operatorname{Lip} \beta(t^{-\nu} \operatorname{Log}^{\mu}(1/t), t^p e^{at})$ *pour tout* $0 < \beta < \nu_0 + \alpha$.

PROPOSITION 2.3. — *Si, en outre,* $\alpha > 1 - \nu_0$, *alors la fonction* $t \to L_t(\Phi)$ *est une fois continûment dérivable dans* $]0, +\infty[$.

THÉORÈME 2.1. — *Toute solution* $\mathcal{F} \in C(1, t^p e^{at})$ *de l'équation* (1.1) *admet une dérivée continue dans* $]0, +\infty[$.

En effet, d'après le corollaire de la proposition 2.1, $\mathcal{F} \in \operatorname{Lip} \alpha(1, t^p e^{at})$ pour tout $0 < \alpha < \nu_0$ et d'après la proposition 2.2, ce résultat est vrai pour tout $0 < \alpha < m\nu_0$, $\forall\, m \geqq 1$ entier. Il suffit de choisir $m > (1 - \nu_0)/\nu_0$ pour que la proposition 2.3 permette de conclure.

3. Pour toute $\sigma \in L_p[0, 1]$, $p > 1$, on pose

$$\mathcal{S}_s\{\sigma\} = \int_0^1 \frac{\sigma(s')}{s' - s} ds' \quad (0 < s < 1); \qquad \mathcal{R}_s\{\sigma\} = \int_0^1 \frac{\sigma(s')}{s' + s} ds' \quad (s \notin [-1, 0]),$$

où la première intégrale est prise au sens de la valeur principale.

Soit alors $\mathcal{F}$ une solution de (1.1) appartenant à $C(1, t^p e^{at})$. On considère la fonction

$$j(z) = z \int_0^{+\infty} e^{-zt} \mathcal{F}(t)\, dt \qquad (\operatorname{Re} z > 1).$$

LEMME 3.1. — *La fonction* $s \to \hat{H}(s)$, *avec* $\hat{H}(s) = j(1/s)$, $0 < s < 1$, *vérifie l'équation*

$$(3.1) \qquad T(s)\hat{H}(s) - \mathcal{S}_s\{s' \psi(s') \hat{H}(s')\} = 0 \qquad (0 < s < 1),$$

avec

$$T(s) = 1 - 2s^2 \int_0^1 \frac{\psi(s')}{s^2 - s'^2} ds' \qquad (0 < s < 1),$$

l'intégrale étant prise au sens de la valeur principale.

Il suffit de prendre l'image de Carson-Laplace des deux membres de (1.1). On démontre le résultat suivant, en posant

$$\mathcal{T}(z) = 1 - 2z^2 \int_0^1 \frac{\psi(s)}{z^2 - s^2} ds \qquad (z \in C - [-1, +1]);$$

$$\tau(s) = \underset{[0, \pi]}{\operatorname{arc\,tg}} \left(\frac{\pi s \psi(s)}{T(s)} \right) \qquad (0 < s < 1).$$

THÉORÈME 3.1. — *L'équation* (3.1) *possède au plus une solution non nulle* (*à un facteur constant près*). *Lorsque* $\mathcal{T}(1+0) > 0$, *elle n'a que la solution* 0. *Lorsque* $\mathcal{T}(1+0) \leq 0$, *il en existe une dont l'expression* (*à un facteur près*) *est*

$$(3.2) \qquad \hat{\Pi}(s) = (1-s)^{-1} \exp\left(\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s\{\tau\} - \frac{1}{\pi}\mathcal{R}_0\{\tau\}\right)(\pi^2 s^2 \varphi^2(s) + T^2(s))^{-\frac{1}{2}}.$$

On retrouve la forme connue de (3.2) à l'aide du lemme suivant :

LEMME 3.2. — Posons

$$E_s\{\tau\} = \exp\left(\frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s\{\tau\} + \frac{1}{\pi}\mathcal{R}_s\{\tau\}\right); \qquad \overline{\psi}_n = \int_0^1 s^n \psi(s)\, ds.$$

Si $\mathcal{T}(1+0) < 0$,

$$1 - 2\overline{\psi}_0 > 0, \qquad E_s\{\tau\} = \frac{1}{1-2\overline{\psi}_0}\,\frac{1-s^2}{w^2-s^2}(\pi^2 s^2 \psi^2(s) + T^2(s))^{\frac{1}{2}},$$

où w est l'unique solution > 1 de $\mathcal{T}(z) = 0$;

$$1 - 2\overline{\psi}_0 = 0, \qquad E_s\{\tau\} = \frac{1-s^2}{2\overline{\psi}_2}(\pi^2 s^2 \psi^2(s) + T^2(s))^{\frac{1}{2}};$$

$$1 - 2\overline{\psi}_0 < 0, \qquad E_s\{\tau\} = \frac{1}{2\overline{\psi}_0 - 1}\cdot\frac{1-s^2}{w^2+s^2}(\pi^2 s^2 \psi^2(s) + T^2(s))^{\frac{1}{2}},$$

où w est l'unique solution > 0 de $\mathcal{T}(iz) = 0$.

Si $\mathcal{T}(1+0) \geqq 0$,

$$E_s\{\tau\} = \frac{1}{1-2\overline{\psi}_0}(\pi^2 s^2 \psi^2(s) + T^2(s))^{\frac{1}{2}}.$$

Remarques. — Le théorème (3.1) est un théorème d'unicité pour l'équation (1.1); théoriquement, on peut obtenir la solution de (1.1) en inversant l'intégrale donnant $j(z)$ puisque le lemme 3.2 permet le prolongement analytique de (3.2) dans tout le plan muni de la coupure $[-1, 0]$.

La solution de (1.1) correspondant à (3.2) vérifie

$$\mathcal{F}(0) = \int_0^1 \psi(s)\, \Pi(s)\, ds = 1.$$

L'équation de Chandrasehkar permet d'obtenir $j(1/s)$, mais il semble plus avantageux pour cela d'utiliser (3.1) qui a le mérite d'être linéaire et de n'admettre aucune solution étrangère.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) I. W. BUSBRIDGE, *The mathematics of radiative transfer*, Cambridge University Press, 1960, n° 50.

(*Institut Blaise Pascal*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Nouvelles formules pratiques de quadrature*. Note (*) de M. **Dimitru Ionesco**, présentée par M. René Garnier.

Formules de quadrature de degré de précision 3 généralisant les formules de G. Coulmy et de Lacroix. Évaluation des restes par des intégrales définies.

On connaît de nombreuses formules de quadrature de type

$$(1)\qquad I_n=\int_0^n f(x)\,dx=\sum_{m=0}^{n} A_m f(m)+R; \qquad A_{n-m}=A_m.$$

Les paramètres A_m peuvent être déterminés par diverses conditions. Par exemple, pour la formule de G. Coulmy ([1]),

$$(2)\quad A_0=A_n=\frac{13}{36},\qquad A_1=A_{n-1}=\frac{7}{6},\qquad A_3=A_{n-3}=\frac{35}{36},\qquad A_m=1 \text{ autrement};$$

pour la formule de Durand ([2]),

$$(3)\qquad A_0=A_n=\frac{5}{12},\qquad A_1=A_{n-1}=\frac{13}{12},\qquad A_m=1 \text{ autrement};$$

la formule des trapèzes est de ce type.

Le degré de précision de ces trois formules est égal à 1. En supposant que $f(x)\in C_2[0, n]$, j'ai montré ([3]) que les restes de ces formules peuvent être représentés par des intégrales définies

$$(4)\quad R=\int_0^n \varphi(x)f''(x)\,dx;\quad |R|\leq KM_2;\quad M_2=\max_{[0,n]}|f''(x)|;\quad K=\int_0^n|\varphi(x)|\,dx.$$

L'intérêt de la formule de G. Coulmy provient du fait que la constante K correspondante est plus faible que dans le cas des formules de Durand ou des trapèzes.

D'autre part, on a

$$(5)\qquad \int_{m-1}^{m}\varphi(x)\,dx=0$$

si $m=4, 5, \ldots, n-3$ dans le cas de (2), $2, 3, \ldots, n-1$ dans le cas de (3).

Nous allons présenter quelques résultats sur les formules de type (1) dont le degré d'exactitude est de 3, quel que soit n; par exemple, sur la formule de Lacroix ([2]), avec $A_0=3/8$, $A_1=7/6$, $A_2=23/24$, $A_m=1$ si $3\leq m\leq n-3$. En supposant $f(x)\in C_4[0, n]$, nous avons déterminé le reste

$$(6)\qquad R=\int_0^n \varphi(x)\,f^{(4)}(x)\,dx.$$

La fonction $\varphi(x)$ est symétrique par rapport à la droite $x = n/2$, négative sur $[0, n]$, et coïncide sur $m-1, m$, avec le polynome $\varphi_m(x)$ défini, si $x_m = x - m + 1$, par

$$(7)\qquad \begin{cases} \varphi_1(x) = \dfrac{x^4}{4!} - \dfrac{3}{8}\dfrac{x^3}{3!}; \\ \varphi_2(x) = \dfrac{x_1^4}{4!} - \dfrac{13}{24}\dfrac{x_1^3}{3!} + \dfrac{1}{8}\dfrac{x_1^2}{2!} - \dfrac{1}{48}x_1 - \dfrac{1}{2.4!}; \\ \varphi_m(x) = \dfrac{x_m^4}{4!} - \dfrac{1}{2}\dfrac{x_m^3}{3!} + \dfrac{1}{12}\dfrac{x_m^2}{2!} - \dfrac{2}{3.4!} \end{cases}$$

pour $3 \leqq m \leqq n-2$.

On a

$$(8)\qquad |R| < \frac{K_L M_4}{5!}, \qquad M = \max_{[0,n]} |f^{(4)}(x)|, \qquad K_L = \frac{19n - 30}{6}.$$

Pour obtenir un degré d'exactitude de 3 quel que soit n, il faut qu'on ait, A_0 étant arbitraire,

$$(9)\qquad A_1 = \frac{55}{24} - 3A_0, \qquad A_2 = -\frac{1}{6} + 3A_0, \qquad A_3 = \frac{11}{8} - A_0.$$

Le reste peut alors s'exprimer par

$$(10)\qquad R_1 = \int_0^n \psi(x) f^{(4)}(x)\,dx;$$

$\psi(x)$ coïncide avec les polynomes

$$(11)\qquad \begin{cases} \psi_1(x) = \dfrac{x^4}{4!} - A_0\dfrac{x^3}{3!}; \\ \psi_2(x) = \dfrac{x_1^4}{4!} + \left(2A_0 - \dfrac{31}{24}\right)\dfrac{x_1^3}{3!} + \left(\dfrac{1}{2} - A_0\right)\dfrac{x_1^2}{2!} + \left(\dfrac{1}{6} - \dfrac{A_0}{2}\right)x_1 + \dfrac{1}{4!} - \dfrac{A_0}{6}; \\ \psi_3(x) = \dfrac{x_2^4}{4!} + \left(A_0 + \dfrac{1}{8}\right)\dfrac{x_2^3}{3!} + \left(A_0 - \dfrac{7}{24}\right)\dfrac{x_2^2}{2!} + \left(\dfrac{3}{16} - \dfrac{A_0}{2}\right)x_2 + \dfrac{41}{144} - \dfrac{5A_0}{6}; \\ \psi_{m+1}(x) = \dfrac{x_m^4}{4!} - \dfrac{1}{2}\dfrac{x_m^3}{3!} + \dfrac{1}{12}\dfrac{x_m^2}{2!} + \dfrac{25}{72} - A_0. \end{cases}$$

La formule (1) est une combinaison linéaire de la formule de quadrature correspondant à $A_0 = 0$ et de la formule

$$(12)\qquad \Delta^3 f(0) - \Delta^3 f(x_{n-3}) + \int_0^4 \overline{\psi}(x) f^{(4)}(x)\,dx = 0,$$

où $\overline{\psi}(x)$ coïncide sur les intervalles $[0, 1]$, $[1, 2]$, ... avec les coefficients de A_0 dans $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ...

Si l'on prenait simplement $A_0 = 0$, on aurait

$$(13)\qquad \begin{cases} I_n = \sum A_m f(m) + R_1'; \\ A_1 = \dfrac{55}{24}, \qquad A_2 = -\dfrac{1}{6}, \qquad A_3 = \dfrac{11}{8}, \qquad A_m = 1. \end{cases}$$

La fonction correspondante ψ^* dans (10) est positive sur $[0, n]$ et

$$(14) \qquad |R_1^*| < \frac{K_1^* M_4}{5!}; \qquad K_1 = -130 + n\,\frac{251}{6}.$$

Mais on peut aussi choisir A_0 de manière à satisfaire

$$(15) \qquad \int_3^4 \psi_4(x)\,dx = 0.$$

On est ainsi conduit à la formule

$$(16) \qquad \begin{cases} \displaystyle\int_0^n f(x) = \sum A_m f(m) + R_2; \\ A_0 = \dfrac{251}{720}, \quad A_1 = \dfrac{897}{720}, \quad A_2 = \dfrac{633}{720}, \quad A_3 = \dfrac{739}{720}, \quad A_m = 1, \end{cases}$$

et

$$|R_2| < \frac{K_2 M_4}{5!},$$

avec

$$(17) \qquad K = 3,999\,464\,091\,944 + 0,097\,832\,777\,286\,n.$$

On peut aussi lier A_0, A_1, A_2, A_3 A_4 par un système de trois équations en sorte que le degré d'exactitude de (1) soit de 3 quel que soit n. En supposant $f(x) \in C_4[0, n]$, le reste R_3 de (1) est alors

$$(18) \qquad R_3 = \int_0^n \theta(x)\, f^{(4)}(x)\,dx,$$

$\theta(x)$ coïncidant avec les polynomes $\theta_m(x)$ sur $[m-1, m]$, et étant symétrique par rapport à la droite $x = n/2$.

Si l'on impose

$$(19) \qquad \int_4^5 \theta_5(x)\,dx = 0,$$

on a une nouvelle équation entre A_0, A_1, A_2, A_3, A_4; A_0 reste alors donc arbitraire et

$$(20) \qquad \begin{cases} A_1 = \dfrac{1901}{720} - 4A_0, \qquad A_2 = -\dfrac{873}{720} + 6A_0, \\ A_3 = \dfrac{1743}{720} - 4A_0, \qquad A_4 = \dfrac{469}{720} + A_0. \end{cases}$$

Les polynomes θ_m sont donnés par les formules

$$(21) \qquad \begin{cases} \theta_1\ (x) = \dfrac{x^4}{4!} - A_0\dfrac{x^3}{3!}; \\ \theta_2\ (x) = \dfrac{x_1^4}{4!} + \left(3A_0 - \dfrac{1181}{720}\right)\dfrac{x_1^3}{3!} + \left(\dfrac{1}{2} - A_0\right)\dfrac{x_1^2}{2!} + \left(\dfrac{1}{6} - \dfrac{A_0}{2}\right)x + \dfrac{1}{4!} - \dfrac{A_0}{6}; \\ \theta_3\ (x) = \dfrac{x_2^4}{4!} + \left(\dfrac{412}{720} - 3A_0\right)\dfrac{x_2^3}{3!} + \left(2A_0 - \dfrac{461}{720}\right)\dfrac{x_2^2}{2!} + \dfrac{19}{1440}x_2 + \dfrac{979}{4320} - \dfrac{2A_0}{3}; \\ \theta_4\ (x) = \dfrac{x_3^4}{4!} + \left(A_0 - \dfrac{611}{720}\right)\dfrac{x_3^3}{3!} + \left(\dfrac{311}{720} - A_0\right)\dfrac{x_3^2}{2!} + \left(\dfrac{A_0}{2} - \dfrac{251}{1440}\right)x + \dfrac{245}{4320} - \dfrac{A_0}{6}; \\ \theta_{m+1}(x) = \dfrac{x_m^4}{4!} - \dfrac{1}{2}\,\dfrac{x_m^3}{3!} + \dfrac{1}{12}\,\dfrac{x_m^2}{2!} - \dfrac{1}{30}\,\dfrac{x_m}{4!}. \end{cases}$$

Pour $A_0 = 0$, on a

$$(22)\quad \begin{cases} I_n \sim \sum A_m f(m); \\ A_1 = \frac{1901}{720}, \quad A_2 = -\frac{873}{720}, \quad A_3 = \frac{1743}{720}, \quad A_4 = \frac{469}{720}. \end{cases}$$

La fonction $\theta(x)$ correspondante est positive sur l'intervale [o, 3] et pour le reste R_3^*, on a

$$(23)\quad |R_3^*| < \frac{K_3^* M_4}{5!},$$

avec

$$(24)\quad K_3^* = 78,467\,900\,069\,131 + 0,097\,832\,777\,286\,n.$$

On peut alors déterminer A_0 pour que le premier terme de la formule analogue à (24) soit petit. Par exemple, si l'on veut que $\theta(2) = 1/30 \times 41$, on a $A = 973/2\,880$, d'où la formule

$$(25)\quad \begin{cases} I_n = \sum A_m f(m) + R_4; \\ A_0 = \frac{973}{2\,880}; \quad A_1 = \frac{3\,712}{2\,880}, \quad A_2 = \frac{2\,346}{2\,880}, \\ A_3 = \frac{3\,080}{2\,880}, \quad A_4 = \frac{2\,849}{2\,880}, \quad A_5 = 1 \end{cases}$$

et

$$(28)\quad |R_4| = \frac{K_4 M_4}{5!},$$

avec

$$K_4 = 3,324\,571\,252\,747 + 0,097\,832\,777\,286\,n.$$

Les formules (16) et (25) peuvent être considérées comme des extensions des formules de G. Coulmy et de Durand pour le degré d'exactitude 3. La méthode suivie et les considérations qui nous ont conduit à ces formules peuvent être appliquées pour obtenir des formules d'un degré d'exactitude plus grand.

Je montrerai prochainement que toutes ces formules sont applicables à l'intégration numérique des équations différentielles.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) G. Coulmy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1799.

(2) H. Mineur, *Technique de Calcul numérique*, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris, 1952, p. 244.

(3) D. V. Ionesco, *Cîteva formule practice de cuadratura*, Comunicarile Acad. Republiçii Populare Romîne, 13, 1963, p. 689-695.

(Faculté des Sciences de l'Université de Cluj, République populaire roumaine.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réfraction d'un écoulement à la frontière séparant deux milieux poreux anisotropes différents.* Note (*) de M. **Shragga Irmay**, transmise par M. Henri Villat.

Les lois de réfraction d'une ligne de courant et d'une équipotentielle à la surface séparant deux milieux poreux anisotropes différents, sont indépendantes.

1. *Loi de Darcy en milieu anisotrope.* — La loi de Darcy, reliant le vecteur flux spécifique (ou vitesse de filtration) $\underset{\rightarrow}{q}(q_1, q_2, q_3)$ au vecteur gradient hydraulique $\underset{\rightarrow}{J} = -\underset{\rightarrow}{\nabla}\varphi = -\underset{\rightarrow}{\nabla}(Z + p/\gamma)$, où $\varphi =$ *potentiel* ou hauteur piézométrique, $Z =$ élévation, peut se généraliser, tout en restant linéaire et homogène [(1) à (4)] :

$$(1) \qquad q_i = \sum_{j=i}^{3} J_i K_{ji}; \qquad J_i = \sum_{j=i}^{3} q_j W_{ji}; \qquad K_{ji} = K_{ij}; \qquad W_{ji} = W_{ij}$$

ou, sous forme tensorielle,

$$(2) \qquad \underset{\rightarrow}{q} = \underset{\rightarrow}{J}.\underline{\underline{K}}; \qquad \underset{\rightarrow}{J} = \underset{\rightarrow}{q}.\underline{\underline{W}};$$

$\underline{\underline{K}}$ est le tenseur symétrique de *conductivité hydraulique* de neuf composantes $K_{ij} (i, j = 1,2,3)$, dont six différentes. $\underline{\underline{W}}$ est le tenseur symétrique de *résistivité hydraulique*. On a $\underline{\underline{W}} = \underline{\underline{K}}^{-1}$. Les équations (1) ressemblent aux relations phénoménologiques d'Onsager à coefficients phénoménologiques symétriques. Les lignes de courant et les équipotentielles en général ne sont pas orthogonales.

2. *Réfraction à la frontière séparant deux milieux poreux anisotropes différents* ($\underline{\underline{K}}'$, $\underline{\underline{K}}''$). — On choisit le plan tangent à la frontière comme plan (y, z) et la normale au plan comme axe (x). Dans le cas d'anisotropie transversale à axe de symétrie (axe x) commun, les conductivités principales sont (K'_1, $K'_2 = K'_3$). Une ligne de courant $\underset{\rightarrow}{q}'(q'_1, q'_2, q'_3)$ rencontre la frontière en un point O (*fig.* 1) et s'y réfracte en $\underset{\rightarrow}{q}''(q''_1, q''_2, q''_3)$. La ligne de gradient $\underset{\rightarrow}{J}'(J'_1, J'_2, J'_3)$ s'y réfracte en $\underset{\rightarrow}{J}''(J''_1, J''_2, J''_3)$. Des deux côtés de la frontière en O, on a

$$Z'' = Z'; \qquad p'' = p'; \qquad \varphi'' = \varphi'; \qquad \varphi''_y = \varphi'_y; \qquad \varphi''_z = \varphi'_z.$$

$$(3) \qquad J''_2 = J'_2 \qquad J''_3 = J'_3; \qquad (\underset{\rightarrow}{J}'' - \underset{\rightarrow}{J}').1_y = 0; \qquad (\underset{\rightarrow}{J}'' - \underset{\rightarrow}{J}').1_z = 0$$

Le vecteur différence $(\underset{\rightarrow}{J}'' - \underset{\rightarrow}{J}')$ est normal à la frontière.

Par continuité, on a :

$$(4) \qquad q''_1 = q'_1; \qquad (\underset{\rightarrow}{q}'' - \underset{\rightarrow}{q}').1_x = 0.$$

Le vecteur différence $(\underset{\rightarrow}{q}'' - \underset{\rightarrow}{q}')$ est tangent à la frontière. D'après la loi de Darcy, selon les directions principales $K''_1 J''_1 = K'_1 J'_1$.

Pour l'écoulement dans le plan (xy), on a

$$(5) \qquad \operatorname{tg}\frac{\varepsilon''}{K''_1} = \operatorname{tg}\frac{\varepsilon'}{K'_1}; \qquad \operatorname{tg}\varepsilon'' = \frac{J''_2}{J''_1}; \qquad \operatorname{tg}\varepsilon' = \frac{J'_2}{J'_1}.$$

C'est la loi de réfraction des lignes des gradients, donc aussi des équipotentielles φ = Cte. Elle ne dépend que des valeurs de K *parallèlement* à la frontière (K'_1, K''_1).

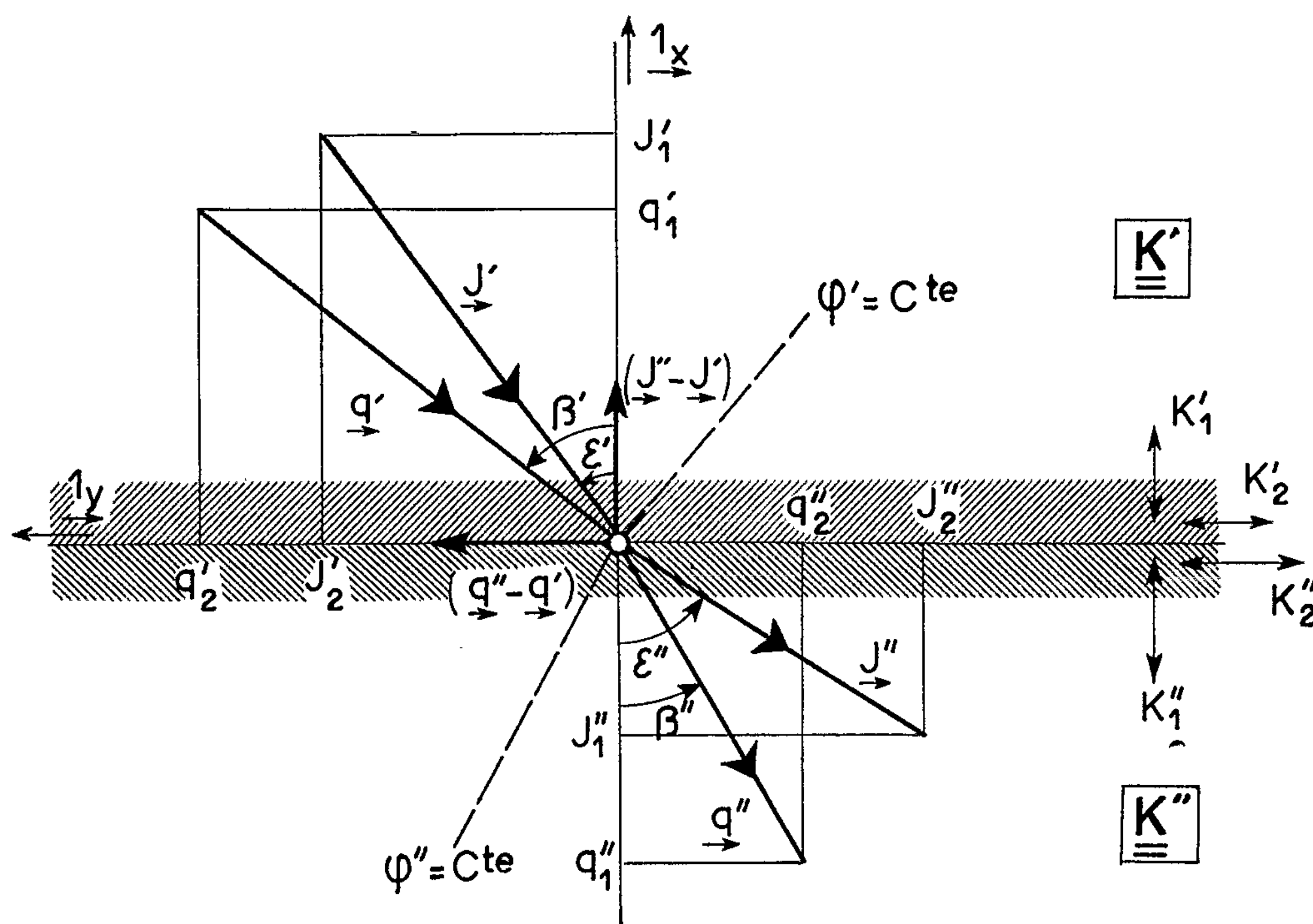


Fig. 1.

On peut écrire (3) sous forme $q''_2/K''_2 = q'_2/K'_2$, d'où la loi de réfraction des lignes de courant, qui ne dépend que des valeurs de K *normalement* à la frontière (K'_2, K''_2)

$$(6) \qquad \operatorname{tg}\frac{\beta''}{K''_2} = \operatorname{tg}\frac{\beta'}{K'_2}; \qquad \operatorname{tg}\beta'' = \frac{q''_2}{q''_1}; \qquad \operatorname{tg}\beta' = \frac{q'_2}{q'_1}.$$

3. *Réfraction entre deux milieux à anisotropie transversale, mais de directions principales* (K'_1, K''_2) *quelconques* (*fig.* 2). — Si la normale est l'axe (x), on a encore (3), (4). L'écoulement se fait dans un plan (xy),

$$(7) \qquad \begin{cases} q'_1 = K'_{11} J'_1 + K'_{12} J'_2; & J'_2 = W'_{21} q'_1 + W'_{22} q'_2; \\ q''_1 = K''_{11} J''_1 + K''_{12} J''_2; & J''_2 = W''_{21} q''_1 + W''_{22} q''_2. \end{cases}$$

A la frontière, à cause de (3), (4), on obtient la loi de réfraction des lignes de courant, qui ne dépend pas des composantes W'_{11}, W''_{11} :

$$(8) \qquad W''_{21} + W''_{22} \operatorname{tg}\beta'' = W'_{21} + W'_{22} \operatorname{tg}\beta'; \qquad \operatorname{tg}\beta'' = \frac{q''_2}{q''_1}; \qquad \operatorname{tg}\beta' = \frac{q'_2}{q'_1}.$$

La loi de réfraction des lignes de gradient ne dépend pas de K'_{22}, K''_{22}

(9) $$K''_{12} + K''_{11} \operatorname{cotg} \varepsilon'' = K'_{12} + K'_{11} \operatorname{cotg} \varepsilon'; \qquad \operatorname{tg} \varepsilon'' = \frac{J''_2}{J''_1}; \qquad \operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{J'_2}{J'_1}.$$

4. *Réfraction entre deux milieux anisotropes quelconques* ($\underline{\underline{K}}'$, $\underline{\underline{K}}''$). — Si la normale est l'axe (x), on a encore (3), (4). Les vecteurs $\vec{J}'$, $\vec{J}''$ se

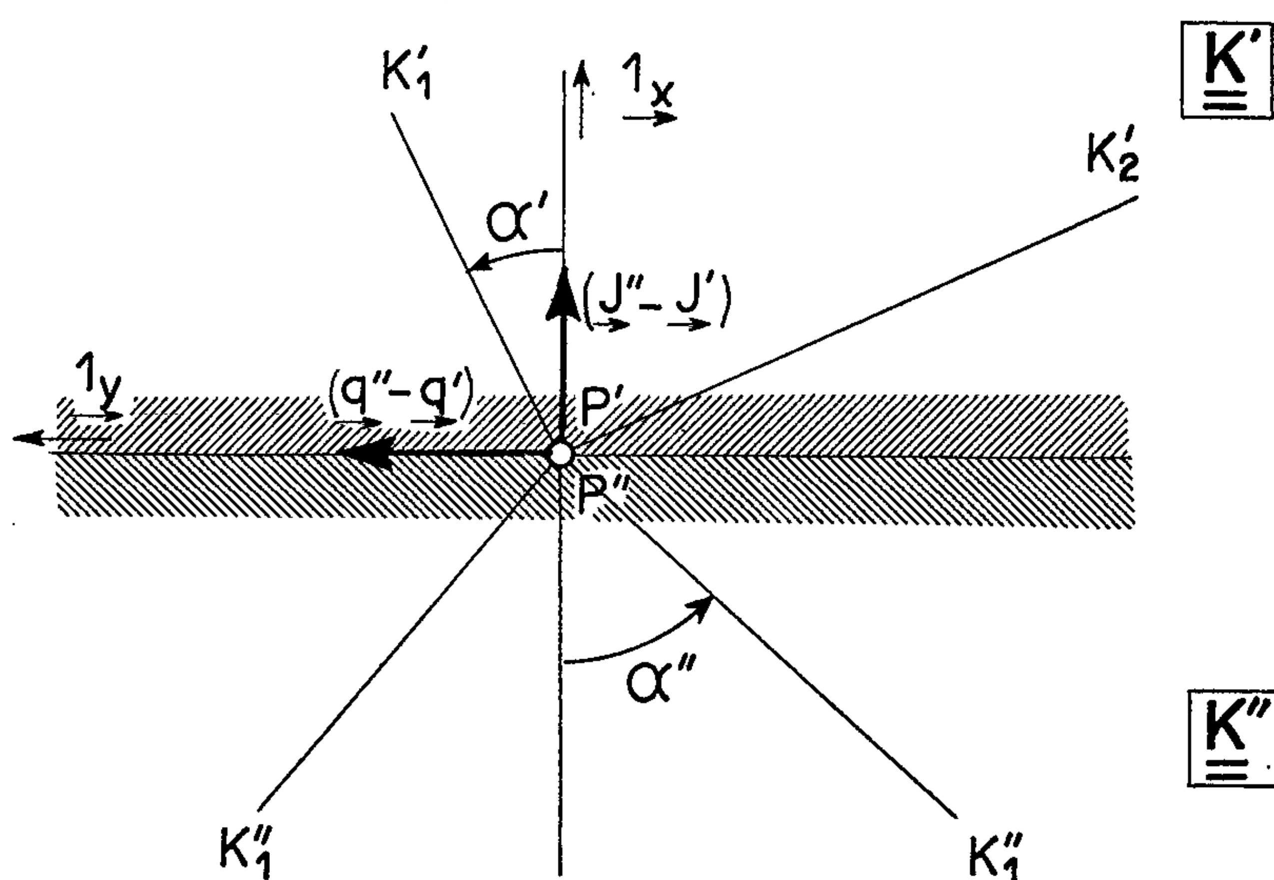


Fig. 2.

trouvent dans le plan normal passant par O. Il n'en est pas ainsi pour $\vec{q}'$, $\vec{q}''$, à moins que $q''_2/q''_3 = q'_2/q'_3$. La loi de réfraction des lignes de courant ne dépend que des composantes W'_{ij}, W''_{ij} $(i, j \neq 1)$:

(10) $$\begin{cases} W''_{22} q''_2 + W''_{23} q''_3 = (W'_{12} - W''_{12})\, q'_1 + W'_{22} q'_2 + W'_{23} q'_3; \\ W''_{23} q''_2 + W''_{33} q''_3 = (W'_{13} - W''_{13})\, q'_1 + W''_{23} q'_2 + W''_{33} q'_3; \qquad q''_1 = q'_1. \end{cases}$$

La loi de réfraction des lignes de gradient ne dépend que des composantes K'_{ij}, K''_{ij} $(i = 1)$:

(11) $$K''_{11} J''_1 = K'_{11} J'_1 + (K'_{12} - K''_{12}) J'_2 + (K'_{13} - K''_{13}) J'_3; \qquad J''_2 = J'_2; \qquad J''_3 = J'_3.$$

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) A. F. Samsioë, *Z. angew. Math. Mech.*, 11, 1931, p. 124-135.
(2) J. Ferrandon, *La Houille Blanche*, 9, 1954, p. 466-480.
(3) S. Irmay, *Darcy law for non-isotropic soils*, Intern. Ass. Sc. Hydrology, I. U. G. G., Bruxelles, 1951, p. 178.
(4) S. Irmay, *Écoulement en milieu poreux*. II. *Écoulement en milieu anisotrope* (*Séminaire à l'Institut Français du Pétrole*, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise, Note n° 41, 1964, 14 pages).

(*Israël Institute of Technology, Haïfa*
et *Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

DYNAMIQUE DES GAZ. — *Distance de détachement d'une onde de choc dans un gaz à température élevée.* Note (*) de M. **Andrzej Lasek**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans un tube à choc à soufflage magnétique, on a mesuré la distance de détachement d'ondes de choc pour des nombres de Reynolds variables.

1. L'écoulement du gaz contenu dans le tube à choc étudié est provoqué par une décharge à haute tension (16 kV) en présence d'un champ magnétique propulsant le gaz dans la direction de l'axe du tube.

La décharge se produit dans une chambre conique. Il n'existe aucun diaphragme entre cette chambre et le tube. Le diamètre du tube est de 60 mm, la longueur de 800 mm. Pour effectuer les mesures mentionnées, on a placé des modèles cylindriques, dont l'axe est perpendiculaire à l'axe du tube, à une distance de 300 mm de la section de sortie de la tuyère conique (*fig.* 1). Les modèles avaient la même longueur, avec un diamètre D de 5, 10, 15 et 20 mm.

Les photographies étaient prises avec un appareil à cellule de Kerr, dont le temps d'ouverture était de 0,1 μs.

2. Les mesures ont été faites dans de l'argon dont la pression initiale était de 0,5 mm de mercure, et la température, de 294°K. La vitesse du gaz V_∞ était de $4,5.10^3$ m/s; la température statique, calculée en tenant compte de l'ionisation, était d'environ 11 000°K.

3. Sur la photographie (*fig.* 2) ci-contre, qui est un exemple correspondant à D = 10 mm, nous voyons une onde de choc détachée devant le cylindre, derrière laquelle le gaz est lumineux. Nous pouvons donc mesurer la distance de détachement de l'onde de choc Δ. Le dépouillement d'une série de photos nous a montré (*fig.* 3) que la distance de détachement réduite Δ/D variait en fonction du diamètre D du cylindre. Ceci n'est pas explicable par les théories qui supposent que le gaz n'est ni conducteur

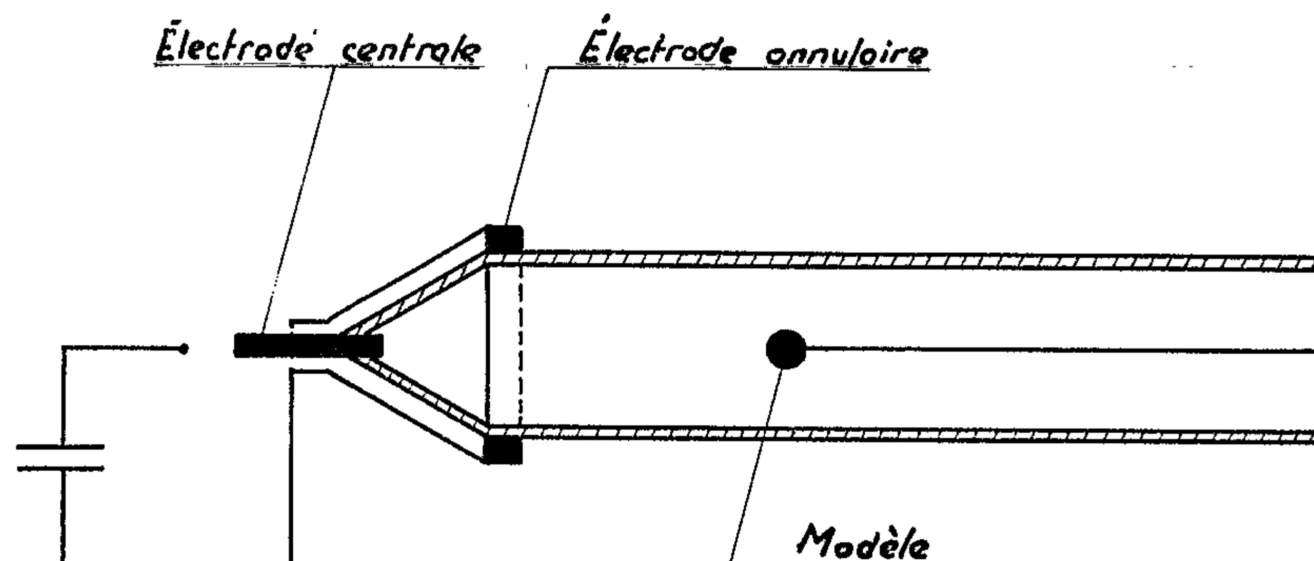


Fig. 1.

de la chaleur, ni visqueux (ou, alors, Δ/D n'est fonction que du nombre de Mach $\mathfrak{M}_\infty$ à l'infini amont).

Ce phénomène s'explique par le fait qu'en réalité, Δ/D dépend à la fois du nombre de Reynolds $Re = V_\infty D/\nu_{ch}$ (ν_{ch} étant la viscosité cinématique



Fig. 2.

juste derrière l'onde de choc et D, le diamètre du cylindre) et de l'enthalpie totale à l'infini amont.

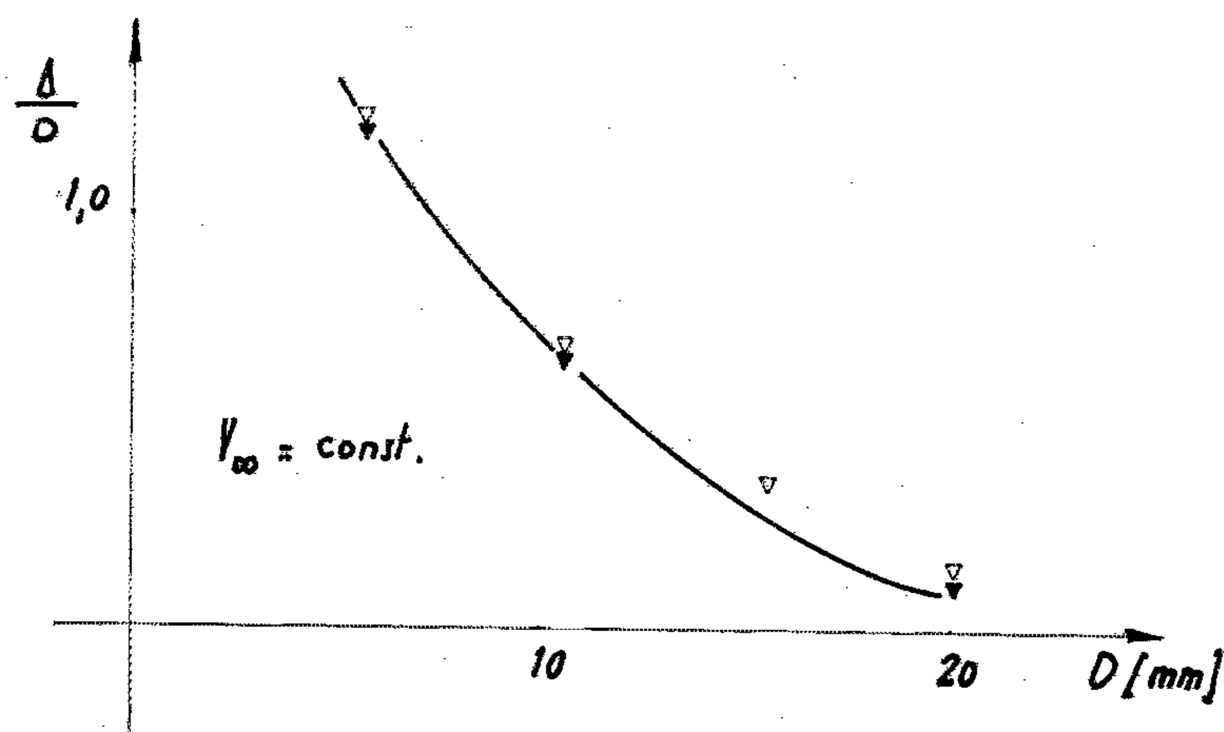


Fig. 3.

4. *En conclusion*, on peut dire que les mesures effectuées dans un tube à choc à soufflage magnétique prouvent qu'il est nécessaire de considérer à la fois l'influence du nombre de Mach, du nombre de Reynolds et de la conductibilité thermique pour évaluer théoriquement la distance de détachement.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.,*
Meudon, Seine-et-Oise.)

RELATIVITÉ. — *Suppression des contraintes du champ de gravitation par l'introduction d'une source vectorielle.* Note (*) de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Lorsqu'on développe le formalisme canonique du champ unitaire asymétrique d'Einstein et Schrödinger, selon un point de vue exposé dans une Note antérieure [1], apparaissent certaines liaisons purement spatiales entre les variables dynamiques propres $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ et $\bar{g}_{\mu\nu}$.

Ces variables dynamiques propres sont celles pour lesquelles le crochet de Poisson est défini. Les liaisons considérées (contraintes) sont des équations aux dérivées partielles spatiales prises sur une hypersurface du genre espace (Σ) et incompatibles avec les crochets de Poisson.

C'est seulement pour plus de généralité qu'on considère la métrique et la connexion asymétriques. Lorsqu'on imposera aux $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ et $\Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}$ d'être symétriques, les contraintes qui sont au nombre de cinq, se réduiront à quatre, deux d'entre elles venant coïncider.

P. G. Bergmann a montré, sous des hypothèses très générales, que les contraintes d'une théorie canonique proviennent de certaines propriétés d'invariance du lagrangien [2].

C'est pourquoi, il est possible de supprimer l'une des cinq contraintes en détruisant la λ-invariance par un terme de torsion [3].

Mais ce résultat, trivial dans le cas symétrique, laisse subsister les quatre contraintes liées à la non existence de lignes de coordonnées privilégiées.

C'est pourquoi on introduit ici dans le lagrangien un vecteur temporel $\vec{\xi}$ qui constitue si l'on veut un repère temporel privilégié. Le terme additif en $\vec{\xi}$, n'étant pas λ-invariant, doit assurer à lui seul la suppression des cinq contraintes.

On postulera que les trajectoires de $\vec{\xi}$ sont temporelles et homéomorphes à des droites. Elles constituent un fluide de référence au sens de Cattaneo [4], mais ici $\vec{\xi}$ figure dans le lagrangien et, par conséquent, dans les équations du champ.

Mathématiquement, $\vec{\xi}$ se comporte comme une source car on ne le fera pas varier dans le lagrangien.

Le point de vue ainsi adopté n'est satisfaisant que si l'on se limite provisoirement à l'obtention d'équations de champ sans contraintes.

On ne s'intéresse pour l'instant ni à l'introduction d'un schéma matériel, ni à la déduction d'équations du mouvement, ni à l'interprétation physique précise du vecteur $\vec{\xi}$.

2. On sait que le lagrangien usuel

(1) $$\mathcal{R} = \mathfrak{G}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}$$

fournit les équations

(2) $$R_{\mu\nu} = 0,$$

(3) $$\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}} = 0,$$

avec pour $\partial\mathcal{R}/\partial\Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}$ une expression ([5]) telle que

(4) $$-\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}} \equiv \mathfrak{G}^{\beta\gamma}{}_{\alpha} - \delta_{\alpha}{}^{\gamma} \mathfrak{G}^{\beta\nu}{}_{\nu},$$

où l'on écrit $\mathfrak{G}^{\beta\gamma}{}_{\alpha}$ pour $D_{\alpha}\mathfrak{G}^{\underset{+-}{\beta\gamma}}$, avec les notations de Mme M.-A. Tonnelat (D dérivée dans L, $L_{\mu}{}^{\rho}{}_{\nu} = \Gamma_{\mu}{}^{\rho}{}_{\nu} + (2/3)\, \partial_{\mu}{}^{\rho}\Gamma_{\nu}{}^{\sigma}{}_{\sigma}$).

Lorsqu'on ajoute au lagrangien un terme $\mathcal{L}'$ où les seules variations considérées sont celles des variables $\mathfrak{G}^{\mu\nu}$ et $\Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}$, il vient, à la place de (2) et (3), les équations

(5) $$R_{\mu\nu} + L'_{\mu\nu} = 0,$$

(6) $$\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \Gamma_{\beta}{}^{\alpha}{}_{\gamma}} + \mathcal{L}'^{\beta\gamma}{}_{\alpha} = 0$$

dans lesquelles $L'_{\mu\nu}$ et $\mathcal{L}'^{\beta\gamma}{}_{\alpha}$ représentent les dérivées variationnelles de $\mathcal{L}'$ par rapport aux $\mathfrak{G}$ et Γ.

D'après (4), les équations (6) prennent la forme

(7) $$\mathfrak{G}^{\alpha\beta}{}_{\rho} = \mathcal{L}'^{\alpha\beta}{}_{\rho} - \frac{1}{3}\delta_{\rho}{}^{\beta}\mathcal{L}'^{\alpha\sigma}{}_{\sigma}.$$

Les contraintes qui étaient, en vertu de (3),

(8) $$\mathfrak{G}^{44}{}_{j} = 0, \qquad \mathfrak{G}^{4j}{}_{j} = 0, \qquad \mathfrak{G}^{j4}{}_{j} = 0,$$

deviennent d'après (4) et (6),

(9) $$\mathfrak{G}^{44}{}_{j} = \mathcal{L}'^{44}{}_{j}, \qquad \mathfrak{G}^{4j}{}_{j} = -\mathcal{L}'^{44}{}_{4}, \qquad \mathfrak{G}^{j4}{}_{j} = \mathcal{L}'^{j4}{}_{j}.$$

Si les dérivées des variables de champ ne figurent pas dans $\mathcal{L}'$, le lagrangien modifié $\mathcal{R} + \mathcal{L}'$ reste linéaire par rapport aux vitesses, la matrice ε du formalisme canonique reste inchangée, la séparation en variables dynamiques propres et impropres se fait toujours de la même façon, et il y a toujours 48 liaisons spatiales.

Celles-ci sont manifestement, d'après (7),

(10) $$\mathfrak{G}^{\mu\nu}{}_{j} = \mathcal{L}'^{\mu\nu}{}_{j} - \frac{1}{3}\delta_{j}{}^{\nu}\mathcal{L}'^{\mu\sigma}{}_{\sigma},$$

les termes en $\mathcal{L}'$ ne contenant pas de dérivées des $\mathfrak{G}$ ni des Γ.

On doit choisir $\mathcal{L}'$ de manière à ce que :

1° Les équations (9) ne soient plus des liaisons propres;

2° D'autres liaisons propres n'apparaissent pas.

2. Remplaçons $\mathcal{R}$ par $\mathcal{R} + \mathcal{L}'$, avec

$$\mathcal{L}' = \sqrt{|g|}\,[a C^{\mu} C^{\nu} g_{\mu\nu} + b\,(\xi^{\alpha}{}_{;\alpha})^2]; \tag{11}$$

où a et b sont des constantes; la dérivée ; est formée avec la connexion Γ.

On a posé

$$C^{\alpha} = \xi^{\rho} \xi^{\alpha}{}_{;\rho} \equiv \xi^{\rho} \xi^{\alpha}{}_{;\rho}. \tag{12}$$

La variation des seuls $\mathcal{G}$ et Γ donne, en écrivant $\mathcal{G}_{\mu\nu}$ pour $\sqrt{|g|}\,g_{\mu\nu}$, et $\mathcal{G}_{\underline{\mu\nu}}$ la partie symétrique,

$$\mathcal{L}'^{\sigma\rho}{}_{\mu} \doteq 2a \mathcal{G}_{\underline{\mu\nu}} C^{\nu} \xi^{\sigma} \xi^{\rho} + 2b \sqrt{|g|}\, \delta_{\mu}{}^{\sigma} \xi^{\rho} \xi^{\alpha}{}_{;\alpha}. \tag{13}$$

Alors les équations (9) s'écrivent

$$\mathcal{G}^{44}{}_{j} = 2a \mathcal{G}_{\underline{j\nu}} C^{\nu} \xi^{4} \xi^{4}, \tag{14}$$

$$\mathcal{G}^{4j}{}_{j} = 2a \mathcal{G}_{\underline{4\nu}} C^{\nu} \xi^{4} \xi^{4} + 2b \sqrt{|g|}\, \xi^{\alpha}{}_{;\alpha} \xi^{4}, \tag{15}$$

$$\mathcal{G}^{j4}{}_{j} = 6b \sqrt{|g|}\, \xi^{4} \xi^{\alpha}{}_{;\alpha}. \tag{16}$$

En supposant donné le champ $\vec{\xi}$ et ses dérivées, (14) permet de calculer les $\Gamma_{4}{}^{j}{}_{4}$. Ensuite les quantités $\Gamma_{j}{}^{j}{}_{4} + \Gamma_{4}{}^{4}{}_{4}$ peuvent être tirées de (16) et portées dans (15). Alors de (15) on tire les $\Gamma_{4}{}^{4}{}_{4}$.

Du moins ce calcul est-il immédiat avec *sur* (Σ) des données euclidiennes

$$\mathcal{G}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu}, \qquad \partial_{j} \mathcal{G}^{\mu\nu} = 0, \qquad \overline{y}_{\mu\nu} = 0, \tag{17}$$

et un système de coordonnées adaptées à $\vec{\xi}(\xi^{4} = 1,\ \xi^{j} = 0)$.

Dans ce cas, les premiers membres de (14), (15) et (16) sont nuls les seconds membres étant linéaires en C^{ν} qui se réduit à

$$C^{\nu} = \partial_{4} \xi^{\nu} + \Gamma_{4}{}^{\nu}{}_{4} \tag{18}$$

et en $\xi^{\alpha}{}_{;\alpha}$ qui se réduit à

$$\xi^{\alpha}{}_{;\alpha} = \partial_{\alpha} \xi^{\alpha} + \Gamma_{j}{}^{j}{}_{4} + \Gamma_{4}{}^{4}{}_{4}. \tag{19}$$

Cette fois-ci, les variables impropres $\Gamma_{4}{}^{\mu}{}_{4}$ et $\Gamma_{j}{}^{j}{}_{k}$ ne sont plus indéterminées mais calculables à partir des $\overline{y}_{\mu\nu}$, $\partial_{j} \mathcal{G}^{\alpha\beta}$, ξ^{λ}, $\partial_{\rho} \xi^{\lambda}$ (à partir des ξ^{λ} et $\partial_{\rho} \xi^{\lambda}$ dans le cas des données spatialement euclidiennes adaptées). Donc (14), (15) et (16) ne sont plus des contraintes.

Montrons maintenant qu'il n'apparaît pas de nouvelle contrainte, c'est-à-dire que le système (10) des liaisons spatiales reste résoluble par rapport aux 43 inconnues qui étaient calculables avec a et b nuls.

Le système (10) est de la forme

$$\Gamma^{rs}(a, b)\, Y_s = J^r(a, b) \tag{20}$$

en désignant par Y_s 48 variables impropres obtenues par combinaison des Γ. Il est déjà connu ([3]) que pour $a = b = 0$, (20), c'est-à-dire (10), est résoluble par rapport à 43 inconnues principales. On peut donc extraire de $\Gamma^{rs}(0, 0)$ une sous-matrice régulière $M(0, 0)$ à 43 lignes et 43 colonnes qui agit sur les inconnues principales.

Lorsqu'on fait $a \neq 0$ et $b \neq 0$ on remplace $M(0, 0)$ par $M(a, b)$ dont le déterminant est un polynome en a et b.

Celui-ci n'est pas identiquement nul, car Dét $M(0, 0)$ n'est pas nul. Donc $M(a, b)$ est régulière, sauf pour des choix exceptionnels de a et b qu'on évitera.

Alors les 43 inconnues principales qui étaient calculables, le restent après introduction des termes en a et b. La condition 2° est réalisée, le système (20) est régulier, on peut en tirer toutes les inconnues Y_s.

Naturellement, il serait intéressant de prolonger ce travail en cessant de traiter $\vec{\xi}$ comme une source donnée *a priori*. Mais la variation de $\vec{\xi}$ dans le lagrangien imposerait une refonte assez laborieuse du formalisme canonique et une modification des crochets de Poisson qu'on a provisoirement évitées ici.

Enfin notons que, même au stade actuel, le problème de la détermination de $\vec{\xi}$ par des données initiales est à envisager.

A ce propos, remarquons qu'il est possible de retrouver les anciennes équations de champ, avec contraintes, en annulant C^μ et $\xi^\alpha_{;\alpha}$.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) PH. DROZ-VINCENT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2862; 255, 1962, p. 2379.

([2]) P. G. BERGMANN et I. GOLDBERG, *Phys. Rev.*, 98, n° 2, 1955.

([3]) PH. DROZ-VINCENT, *Thèse de Doctorat.*

([4]) CATTANEO, Cours professé au Collège de France.

([5]) M.-A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié*, Gauthier-Villars, Paris, p. 29, équation (2.25), d'où l'on déduit ici l'équation (4).

THERMOCINÉTIQUE. — *Vaporisation en régime complexe d'un liquide baignant une paroi chaude essentiellement anisotherme.* Note de M. **Charles Beurtheret**, transmise par M. Albert Caquot.

Influence déterminante des caractéristiques dimensionnelles d'un réseau d'extensions locales de la paroi sur l'établissement d'un régime de vaporisation complexe. La surface d'échange présente une température non uniforme s'étendant sans discontinuité de part et d'autre de la température critique d'ébullition et transmet un flux total très supérieur au flux critique d'instabilité en régime isotherme.

Avertissement. — Le phénomène de vaporisation complexe a été mis en évidence au cours de l'analyse progressive du fonctionnement d'un dispositif industriel réalisé intuitivement par l'auteur, en 1950, pour résoudre un problème d'échange de chaleur particulièrement difficile : le refroidissement des anodes des tubes électroniques (1), dispositif dont l'efficacité dépasse très largement ce qu'on était en droit d'attendre de la mise en œuvre du processus d'ébullition considéré comme aléatoire en présence d'un flux très intense et imposé par une génération locale de chaleur [(2), (3)]. Cette Note présente donc à la fois le phénomène de vaporisation complexe et le dispositif qui permet de le stabiliser et de l'utiliser avec une efficacité très surprenante, en application d'un principe qui s'écarte délibérément de la voie suivie par de nombreux chercheurs. En effet, les trois aspects caractéristiques du phénomène de vaporisation, décrits initialement par Nukiyama (3), sont toujours considérés *séparément* et en régime *isotherme.* Cette double restriction qui a permis d'étudier les régimes thermohydrodynamiques en fonction des seules caractéristiques physiques du fluide (liquide et vapeur) (4), a conduit à négliger les caractéristiques de la paroi (conductivité, dimensions), celle-ci étant implicitement considérée comme la source isotherme d'un flux de chaleur uniforme.

Ayant constaté que cette simplification arbitraire a eu pour conséquence d'orienter les techniques d'utilisation du transfert de chaleur par ébullition vers l'emploi systématique de surfaces d'échange essentiellement isothermes et dépourvues de toute extension locale qui leur ferait perdre ce caractère, l'auteur signale l'importance *déterminante* que peuvent présenter les caractéristiques thermiques et dimensionnelles d'éléments de paroi sous-jacents à la surface d'échange sur l'établissement d'un régime très avantageux de vaporisation complexe, stabilisé au contact d'une surface accrue et essentiellement anisotherme.

Référence au régime isotherme : terminologie (8). — Sur la courbe de Nukiyama (*fig.* 1) donnant le flux unitaire φ en fonction de l'écart Δt entre la température de paroi et la température d'ébullition du liquide, on a porté les références de terminologie.

En régime « à flux imposé », le processus irréversible M → Q dit « crise d'ébullition » ou « caléfaction » justifie pour φ_M l'appellation significative de « flux de destruction ». En fait, si la paroi est étendue, ce processus destructeur se produit tôt ou tard en présence d'un flux imposé atteignant la zone de coalescence CM.

Stabilisation spontanée d'un régime d'ébullition complexe au contact d'une paroi essentiellement anisotherme [(5) à (9)]. — Considérons un dispositif expérimental constitué par un barreau parallélépipédique recevant, à l'une de ses extrémités, un *flux de chaleur imposé* Φ tandis qu'une de ses faces

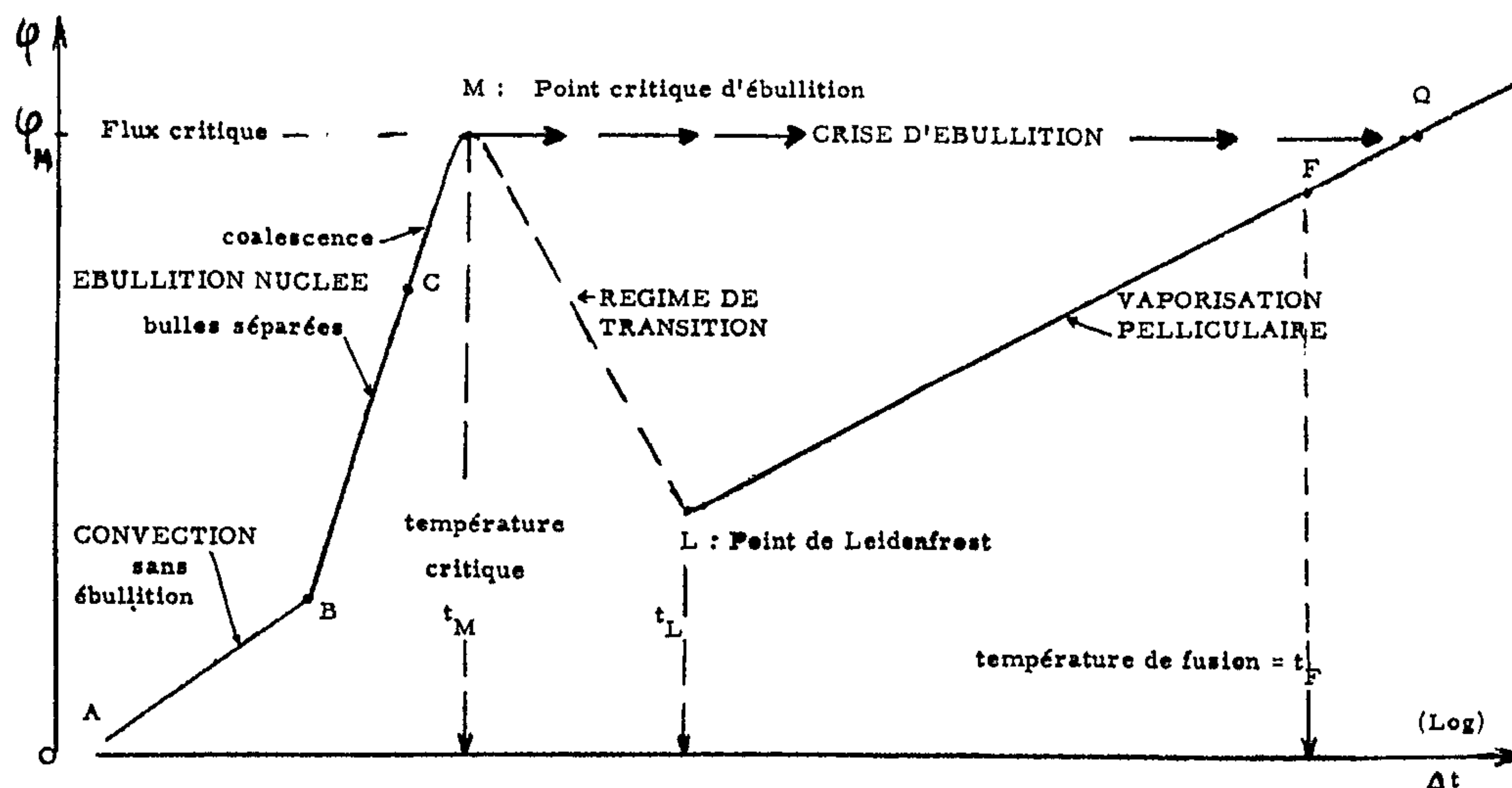


Fig. 1.

latérales Ox est baignée par un liquide stagnant qui se trouve porté à l'ébullition. L'analyse, grâce à de nombreux thermocouples, du régime des températures dans le barreau, montre que pour une valeur de Φ la température de la surface d'échange évolue comme le montre la figure 2.

Au contact de cette surface *essentiellement anisotherme*, sur laquelle les températures locales sont bien définies, on constate que l'échange de chaleur s'opère sur chacun des éléments de paroi avec des flux élémentaires φ correspondant à la courbe de Nukiyama (*fig.* 1) *en régime de température imposé*, stable en tous points.

Le régime d'*ébullition complexe* ainsi réalisé englobe donc, par effet de continuité, tous les régimes élémentaires possibles, y compris le régime de transition tout entier et même le début du régime pelliculaire au voisinage du point de Leidenfrost.

On remarque que dans ce phénomène complexe, *le point* M *de Nukiyama a perdu tout caractère critique*, il est devenu le point le plus efficace et joue un rôle essentiel dans la stabilisation du régime de transition. En présence d'effets secondaires, tels que les interférences hydrodynamiques entre éléments voisins, qui se produisent dans les réseaux définis ci-après, nous

avons constaté que la courbe de Nukiyama se trouve modifiée à tel point que l'ensemble de la zone de transition MN peut atteindre une efficacité φ'_M voisine de φ_M grâce à la fusion en un *phénomène global* de l'ensemble des régimes compris entre les points C et L ([9]). Ceci permet de poser une expression inhabituelle : $\varphi = \varphi'_M$, *constant et indépendant de* Δt, sur l'ensemble de la surface d'échange, qui au régime maximal s'étend dans une gamme de températures $\theta = t_L - t_C$.

Réseau d'extensions locales d'une paroi mettant en œuvre l'ébullition complexe stabilisée sur une surface d'échange anisotherme [([7]), ([8]), ([9])]. —

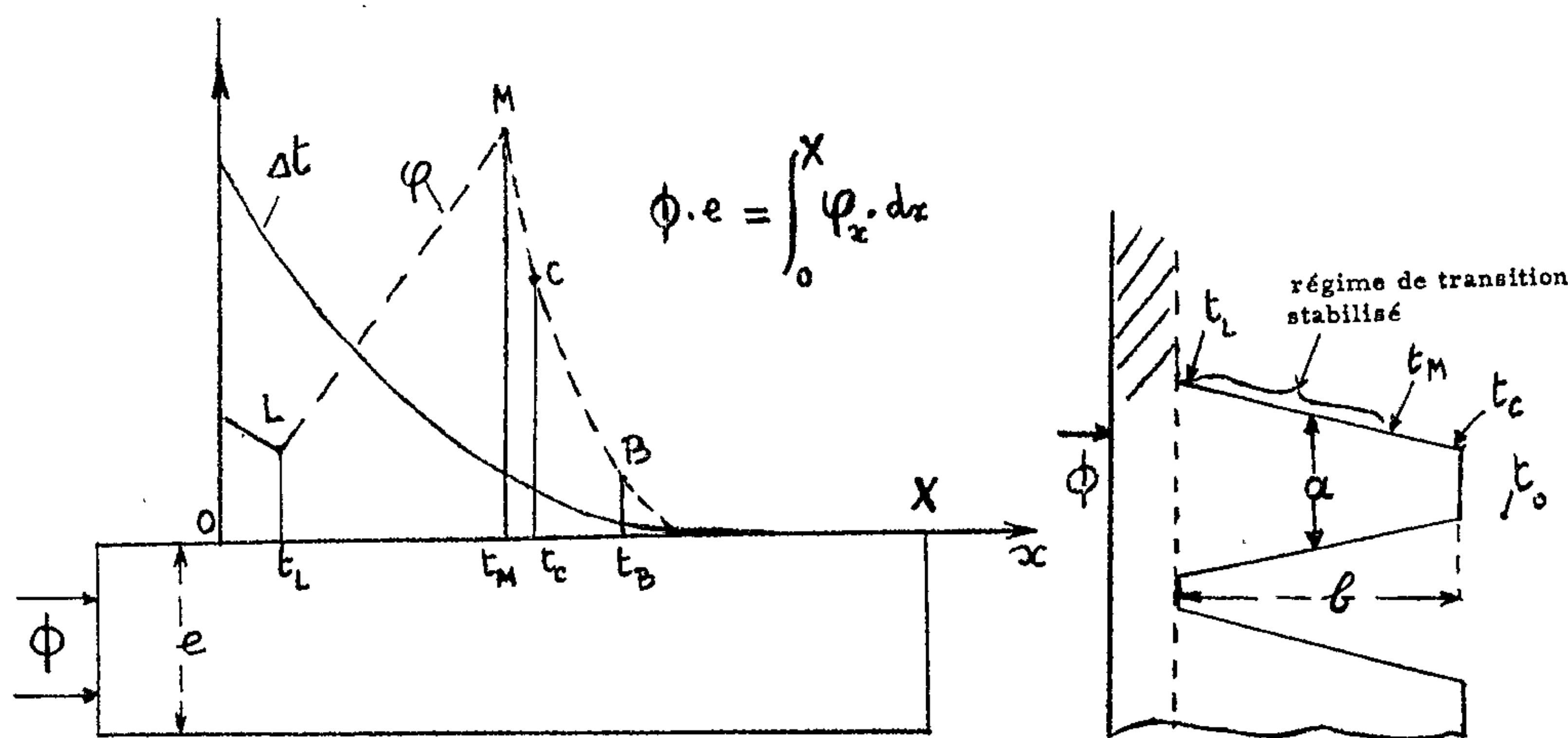


Fig. 2.

Le phénomène complexe décrit au chapitre précédent apporte une révolution dans la conception des échangeurs avec ébullition, par le fait qu'il permet d'utiliser des surfaces d'échange non isothermes dans une large gamme de températures, donc de *multiplier* la surface de paroi par adjonction d'ailettes jusqu'ici prohibées. Mais les dimensions individuelles de ces ailettes doivent être définies en fonction de la conductivité du métal qui les constitue de telle sorte qu'en présence du flux maximum qu'elles peuvent transmettre, la température à leur base soit voisine de celle du Point de Leidenfrost, lorsque la température de leur extrémité atteint t_C. Une étude théorique et analogique nous permet de préciser que cette condition sera remplie si les dimensions caractéristiques b et a des ailettes répondent à l'expression suivante :

$$b = m\sqrt{a\frac{\theta\lambda}{\varphi_M}},$$

dans laquelle λ est la conductivité thermique de l'ailette, θ l'écart maximal de température admis sur l'ailette, φ_M le flux critique correspondant au liquide utilisé; m est un coefficient expérimental qui dépend notamment du détail des formes des ailettes et de leurs intervalles, mais qui reste

toujours très voisin de l'unité si les valeurs des divers facteurs sont mesurées dans un système cohérent. Cette expression qui laisse un degré de liberté dans le choix des dimensions a et b doit être complétée par une condition géométrique liant le rapport b/a au rapport d'extension par les ailettes de la surface d'échange. Dans ces conditions, l'extrapolation homothétique conduit à choisir des dimensions b et a proportionnelles à la conductibilité λ.

Résistance thermique globale de ces nouvelles structures (8). — Un dispositif industriel établi conformément aux principes énoncés, réalisé en cuivre, pour dissiper dans l'eau stagnante qu'on laisse bouillir à 100°C sous la pression atmosphérique une puissance de plusieurs centaines de kilowatts, présente une résistance thermique pratiquement constante et égale à 0,2°C.cm²/W jusqu'à un flux unitaire supérieur à 500 W/cm².

Dans les mêmes conditions, le flux maximal dissipable par une surface isotherme n'atteint pas 100 W/cm² sans qu'apparaisse la « caléfaction », et la résistance thermique en régime stable reste toujours supérieure à 0,2°C.cm²/W.

Conclusion. — Il nous a semblé utile de signaler ce processus de *stabilisation réciproque* d'un gradient continu de température et d'un régime hydrodynamique complexe, au contact d'une paroi présentant des dimensions adéquates. Ce phénomène *capable de multiplier au moins par* 5 la capacité maximale de transfert de chaleur est essentiellement complexe et il apparaît que ses conditions d'existence étaient éliminées par les méthodes simplificatrices de l'analyse traditionnelle.

(1) Vapotron par Beurtheret Laboratoires Thomson-Houston, Paris.
(2) W. H. Mc Adams, 1954, trad. *Transmission de la chaleur*, Dunod, Paris, 1961.
(3) S. Nukiyama, *J. Soc. Mech. Eng.* (Japon), 1934 (*A. E. R. E.-Trans.*, 854).
(4) N. Zuber, *Hydrodynamic aspects of boiling heat transfer* (*Ph. D. Thesis*, University of California-Los Angeles, U. S. A., 1959).
(5) C. Beurtheret, *L'Onde électrique*, 31, n° 291, 1951, p. 271-281.
(6) C. Beurtheret, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 4, n° 37, 1954, p. 36-43.
(7) C. Beurtheret, *Revue technique C. F. T. H.*, décembre 1956, p. 53-83.
(8) C. Beurtheret, *Les processus de vaporisation et le vapotron* (*Journées de la Transmission de la chaleur*, Paris, juin 1961).
(9) C. Beurtheret, *L'ébullition à flux imposé sur paroi non isotherme* (*VIIe Journée de l'Hydraulique*, Paris, juin 1962).

(*Laboratoires de la Compagnie Française Thomson-Houston, 173, boulevard Haussmann, Paris, 8e.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Effets électriques d'une explosion sur des électrodes dans un milieu filtrant.* Note (*) de MM. **Charles Berthet** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Lors d'une explosion dans un milieu filtrant, le souffle chasse la double couche qui recouvre une électrode et produit ainsi un signal électrique prépondérant.

Nous avons réalisé une série d'expériences destinées à reconnaître et à mesurer les effets électriques d'une explosion sur un système électrodes-milieu filtrant. Ce dernier était du sable mouillé, contenu dans une buse cimentée d'environ 1 m de diamètre. Les explosions étaient celles de détonateurs électriques (1,4 g) à l'exception d'une plus forte (100 g) pour mettre en évidence l'électrofiltration.

Résultats obtenus. — L'aspect typique d'un signal est donné sur la figure 1.

Amplitude : environ 100 mV.

Temps de montée : 10^{-3} s.

— Si l'on fait varier la distance de l'explosion à l'électrode la plus proche, l'autre électrode restant à distance constante de la première, l'amplitude change beaucoup. La courbe des variations amplitude-distance explosion-électrode est donnée figure 2.

A partir d'une certaine distance, plus aucun effet ne se fait sentir (explosions faibles).

— Si maintenant on fait varier la distance inter-électrodes sans changer la distance explosion-électrode 1, l'amplitude des signaux ne change pas et leur aspect non plus.

Cependant, si la distance inter-électrodes est faible devant la distance explosion-électrodes, on obtient le signal de la figure 3.

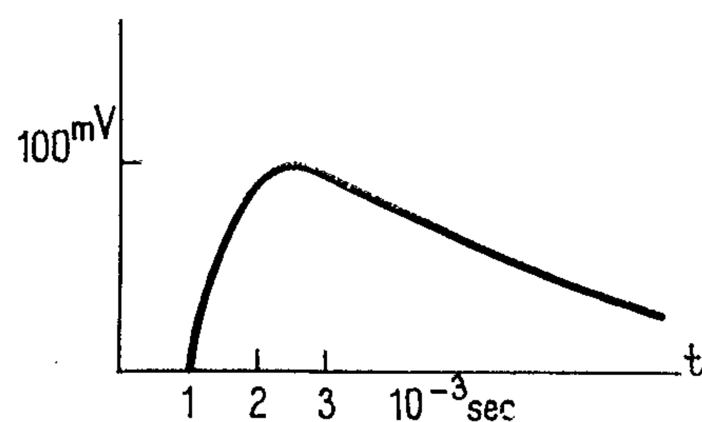


Fig. 1. — Détonateur. Signal d'électrode.

Ce signal est différent du signal normal (*fig.* 1). Nous l'expliquons facilement par la différence de deux signaux du type 1, mais légèrement décalés dans le temps. On peut ainsi mesurer la vitesse de propagation de la perturbation dans le milieu. Dans notre cas, nous avons trouvé des valeurs de l'ordre de 20 m/s.

Nous démontrons expérimentalement que tous ces signaux sont ce que nous appellerons *signaux d'électrode* :

A la surface d'une électrode, la double couche ionique se trouve détruite par l'explosion (temps de montée du signal) et se reforme ensuite plus lentement (temps de relaxation, à allure exponentielle), avec des variations corrélatives de potentiel.

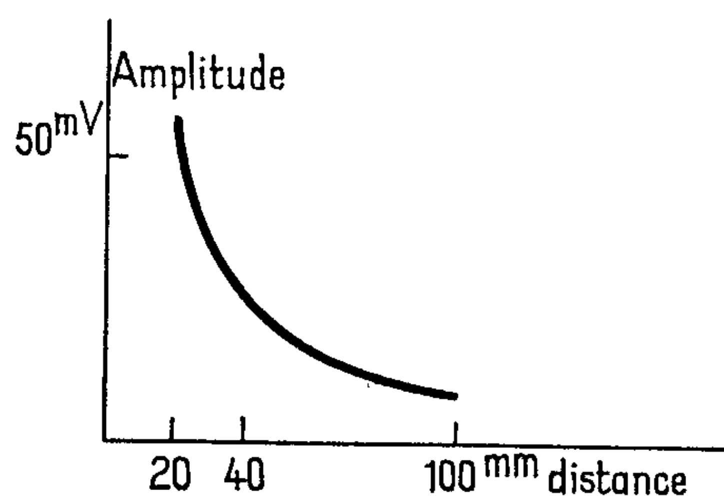


Fig. 2. — Détonateur. Une électrode proche.

La variation de concentration ionique au voisinage de l'électrode est de la forme [*cf.* (5)] :

$$c(t) = c_0\left[1 - \exp\left(-\frac{Dt}{K\delta}\right)\right],$$

où D, coefficient de diffusion; K, constante de l'isotherme d'absorption; δ, épaisseur de la couche. Une telle expression rend compte de notre figure 1.

Intervention de l'électrofiltration. — Si l'explosion est suffisamment forte et si la distance inter-électrodes est petite, on obtient un signal du type de celui de la figure 4.

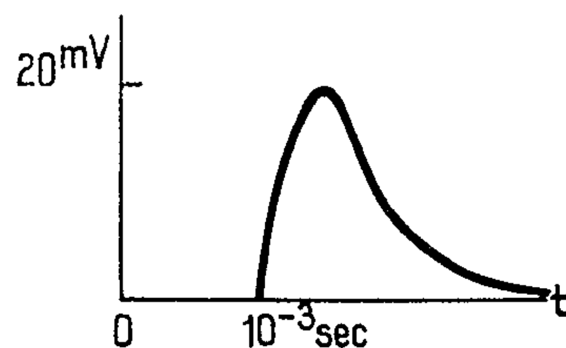


Fig. 3. — Détonateur. Électrodes rapprochées.

La partie A correspond au signal de type 3. La partie B correspond à l'électrofiltration [*voir aussi* (6)].

Signal propre de l'explosion. — Un signal très bref (de l'ordre de 10^{-4} s) et d'amplitude faible précède chaque signal ordinaire. Nous pensons qu'il s'agit du signal électrique lié à la production extrêmement brève du plasma des gaz chauds de l'explosion, ce plasma engendrant des courants

qui provoqueraient donc ce signal (*fig.* 4). Ce signal est plus correctement enregistré avec une *boucle* [*cf.* ([3])].

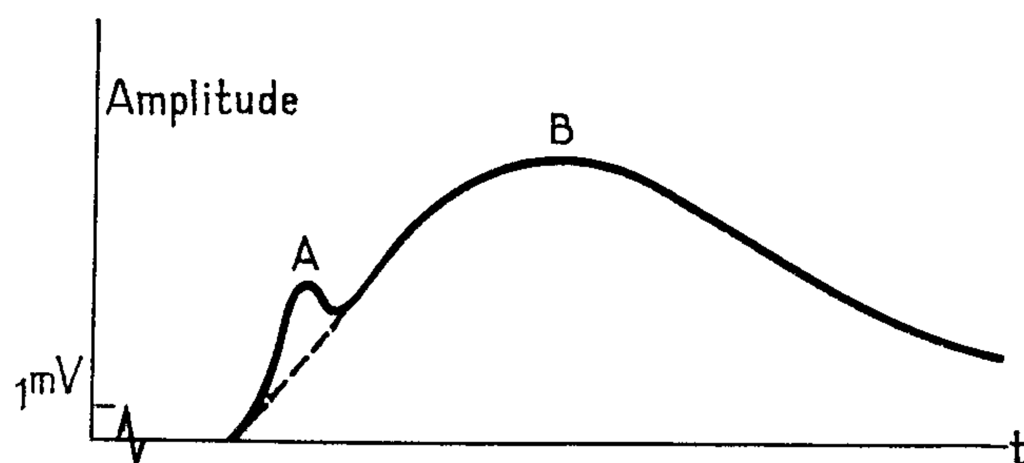


Fig. 4. — Cartouche 100 g.
Électrodes rapprochées, à plus grande distance de la cartouche.

Conclusion. — Divers auteurs attribuent les signaux électroséismiques à l'électrofiltration seule. Nous pensons que les effets d'électrode que nous avons mis en évidence fournissent cependant des amplitudes plus importantes.

Nous publierons plus tard une étude plus détaillée de ces effets, avec la description de nos appareillages.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) ANCYFIROV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 5, n° 121, 1958, p. 827.
([2]) IVANOV, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 5, 1940, p. 699.
([3]) ECOLLAN et ROCARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 237.
([5]) DELAHAY et TRACHTENBERG, *I. A. C. S.*, 79, 1957, p. 2355.
([6]) TUMAN, *Geophysics*, 28, 1963, p. 91.
([7]) CHAUVEAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4484.
([8]) BUTLER, *Electrical phenomena at interfaces*, London, 1951.
([9]) CH. BERTHET, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ELECTRO-ACOUSTIQUE. — *Étude du schéma électrique d'un quartz transducteur d'ultra-sons chargé par une impédance liquide suivant le régime d'onde et les conditions expérimentales.* Note (*) de MM. **Norbert Ségard**, **André Defebvre** et **Pierre Wallez**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Ce schéma électrique est étudié à partir de mesures au Q-mètre. On envisage, en particulier, l'influence du régime d'onde (ondes stationnaires, ondes en opposition de phase ou ondes progressives), l'excitation du quartz sur ses harmoniques impairs et l'influence de facteurs expérimentaux tels la hauteur d'eau, la salinité, la température.

Dans une Note précédente [1] a été proposé un schéma équivalent d'un quartz transducteur d'ultrasons chargé par une impédance liquide. Ce schéma est une simplification du schéma classique dû à Watanabe [2]. Il ne comporte plus qu'une résistance R_p, caractéristique de l'amortissement du quartz, shuntée par une capacité C_0 (capacité statique du quartz et du système d'attaque). Ce schéma résulte de mesures d'impédance effectuées au Q-mètre.

Nous nous sommes proposés de reprendre et d'étendre ces mesures en vue de déterminer l'influence de divers paramètres expérimentaux sur les valeurs de R_p et de C_0. La difficulté de la reproductibilité des mesures en ultrasons est en effet bien connue [3] et il nous semblait intéressant de voir jusqu'à quel point une modification du schéma électrique du quartz en fonction des conditions expérimentales pouvait être incriminée.

Matériel utilisé et mode opératoire. — Le quartz étudié produit des ultrasons dans un vase laboratoire rempli d'eau (projecteur de la S. C. A. M. du type L). Les données physiques essentielles sont : diamètre du quartz : 6 cm; diamètre actif : 3,8 cm; épaisseur du quartz : 2,9 mm; fréquence propre $f \simeq 1$ MHz. Ce transducteur est placé en parallèle sur la capacité du circuit accordé d'un Q-mètre. On mesure l'admittance $Y = (1/R_p) + jC_0\omega$ par la méthode classique.

On sait que des ondes stationnaires causées par la réflexion de l'onde ultrasonore sur la surface libre du liquide peuvent venir perturber fortement les mesures. Dans les expériences antérieures, on supprimait cet effet en modifiant le niveau du liquide par enfoncement d'un plongeur extérieur au champ ultrasonore [1]. Ce réglage étant assez délicat et manquant de progressivité, nous avons préféré obtenir la variation du niveau par un écoulement très lent de l'eau de la cuve à travers un capillaire. Cet écoulement ne provoque aucun remous et les variations du coefficient de surtension deviennent de plus assez progressives pour pouvoir être enregistrées (emploi d'un potentiomètre enregistreur Philips PR 2,200 Å).

Deux thermomètres à thermistance permettent également de contrôler à 0,1°C près la température de l'eau du vase laboratoire et du pétrole du carter contenant l'électrode d'arrivée haute tension. (Ce pétrole est utile

pour les usages à pleine puissance et nous l'avons gardé dans nos expériences à faible niveau.) Ces températures de l'eau et du pétrole sont également enregistrées.

RÉSULTATS ET COMMENTAIRES. — Pour chaque paramètre, nous avons d'abord étudié les variations de conductance $G = 1/R_p$ en fonction de la fréquence dans l'intervalle (900-1050 kHz). Les mesures montrent que la capacité parallèle C_0 reste constante.

1. La méthode d'écoulement nous a donné des résultats beaucoup plus différenciés que la méthode du plongeur. Le système oscille entre deux états très nets :

— l'un où l'amortissement du Q-mètre est très faible (la diminution du coefficient de qualité est de 20 environ) : ceci nous semble correspondre à un régime d'ondes stationnaires dans la cuve avec énergie dépensée minimale;

— l'autre où l'amortissement du Q-mètre est considérable (le coefficient de qualité peut tomber à quelques dizaines) : l'onde réfléchie sur le quartz par la surface libre arrive en opposition de phase avec l'onde incidente.

Nous nous sommes surtout attachés à étudier ce dernier état plus caractéristique de la charge du système. Les résultats ci-après concerneront pour la plupart ces amortissements élevés. Les conductances maximales trouvées ainsi oscillent autour de 50 ℧. Elles sont dix fois plus grandes que par la méthode du plongeur ce qui traduit la finesse du réglage de phase.

2. *Influence de la concentration en sel.* — L'eau de la cuve constituant le retour de masse est rendue conductrice par addition de chlorure de sodium. Pour une concentration supérieure à 0,5 g/l la conductance devient indépendante de la salinité.

3. *Influence de la hauteur d'eau.* — Les mesures faites (pour des hauteurs d'eau dans la cuve comprises entre 80 et 190 mm) établissent que l'amortissement du quartz est d'autant plus grand (R petit) que la hauteur d'eau est plus faible. Ceci nous amène à penser que l'action sur le quartz de l'onde réfléchie par la surface libre est beaucoup plus importante que l'amortissement statique dû au poids de l'eau. Notons cependant que les faibles variations de hauteur intervenant dans la méthode d'écoulement ont peu d'influence globale sur R_p, sauf au voisinage de certains niveaux où divers accessoires de mesure créent des discontinuités dans les conditions de réflexion.

4. *Importance du parallélisme entre le quartz et la surface libre.* — Elle est considérable : à 1 MHz un réglage fin de ce parallélisme (délicat à réaliser et à maintenir avec notre projecteur) permet de faire passer la conductance maximale de 30 à 70 ℧. Ceci confirme l'importance de l'action sur le quartz de l'onde réfléchie avec une phase bien déterminée.

5. *Influence de la température.* — Il nous a semblé intéressant de l'étudier car dans les expériences à forte puissance les températures de l'eau et du pétrole s'élèvent facilement d'une dizaine de degrés et il fallait voir dans quelle mesure une thermostatisation s'imposait. L'eau et le pétrole ont été chauffés jusqu'à 40°C à l'aide de résistances extérieures. Les courbes obtenues sont très difficiles à interpréter : aucun phénomène net ne semble se produire.

6. *Emploi du quartz comme transducteur d'ultrasons aux fréquences harmoniques.* — Nous avons étudié le comportement du quartz au voisinage des fréquences harmoniques impaires jusqu'à 7 MHz. Ces mesures préparent l'emploi du quartz comme transducteur d'ultrasons pour l'étude de phénomènes optiques (phénomène de Debye et Sears). Ceci nous a amenés à travailler sans pétrole et en ondes progressives en tapissant la cuve d'absorbant [4]. Nous avons toutefois fait des essais en ondes stationnaires et en opposition afin de comparer ces divers modes de vibration. Les mesures nous ont permis de tracer les courbes de conductance $G = 1/R_p = f(\omega)$ autour des divers harmoniques impairs pour ces régimes d'onde. Nous en extrayons les renseignements suivants (*voir* tableau).

Valeurs de la résistance R_p.

Fréquence (MHz).	Régime d'ondes. Stationnaires.	Progressives.	En opposition.
1	3 380 kΩ	322 kΩ	12,1 kΩ
3	588 »	218 »	29,4 »
5	192 »	184 »	47,6 »
7	95,2 »	–	59,5 »

Les mesures en ondes stationnaires et en opposition nous renseignent sur les parts respectives de l'amortissement propre du quartz et de l'influence du milieu. L'amortissement propre du quartz croît avec le rang de l'harmonique (mesures en ondes stationnaires où le quartz est peu chargé) et le quartz devient moins sensible à l'action du milieu (mesures à 5 et 7 MHz : ondes en opposition).

Le régime d'ondes progressives donne des résultats intermédiaires entre les deux autres. Signalons cependant qu'à 1 et 3 MHz l'amortissement est encore très sélectif et remarquons que l'amortissement propre du quartz domine comme en ondes stationnaires (ce qui est normal puisqu'on limite l'influence du milieu). Pour les harmoniques supérieurs on rejoint pratiquement les résultats des ondes stationnaires : seul compte l'amortissement propre du quartz.

Conclusions. — Nous avons pu tirer de cette étude des renseignements intéressants pour adapter l'impédance du quartz à celle d'un générateur dans un régime d'ondes progressives.

Nous voyons par ailleurs qu'en régime quelconque turbulent l'impédance du système est susceptible de grandes variations. Il serait souhaitable de reprendre ces mesures à pleine puissance pour voir jusqu'à quel point les résultats de cette étude à très faible niveau peuvent être extrapolés aux puissances élevées.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) N. SÉGARD, J. POULIQUEN et G. POSSELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1744.
(2) Y. WATANABE, *Elektr. Nachr. Technik*, 5, 1928, p. 45.
(3) M. HAÏSSINSKY, R. KLEIN et P. RIVAYRAND, *J. Chim. phys.*, 59, n° 6, p. 611.
(4) N. SÉGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3020.

(*Faculté Libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Utilisation des propriétés des fils supraconducteurs en Microscopie électronique.* Note de MM. **André Laberrigue** et **Paul Levinson**, transmise par M. Jean Laval.

On sait maintenant réaliser, à l'aide de fils d'alliages supraconducteurs, des bobines permettant d'obtenir de très grands champs d'induction (100 000 gauss) de loin supérieurs au champ de saturation des meilleurs matériaux ferromagnétiques connus. Cette réalisation, si elle exige une installation particulière permettant de refroidir la bobine en dessous de la température critique (17°K au moins), présente, par contre, les avantages considérables d'avoir un faible encombrement et aussi de dépenser très peu d'énergie, l'effet Joule étant pratiquement éliminé. Un autre avantage, non négligeable, est la parfaite stabilité du champ magnétique puisque l'intensité du courant dans la bobine ne subit pas de variation appréciable.

Or, en Microscopie électronique, les problèmes d'optique électronique les plus difficiles qui sont posés au réalisateur sont ceux des lentilles à courte distance focale, donc à grand champ d'induction. Il est important, pour la lentille-objectif surtout, que les défauts soient réduits le plus possible, en particulier les aberrations sphériques et chromatiques. Il est aussi indispensable de maintenir constant le courant dans la lentille car sa distance focale en dépend; et ceci exige un appareillage électronique assez onéreux pour chaque lentille du microscope. Un autre inconvénient des lentilles à grand champ est que l'encombrement des pièces polaires ne laisse pas beaucoup de place pour fixer l'objet.

Il est certain que la plupart de ces inconvénients sont complètement supprimés ou considérablement réduits si ces lentilles sont remplacées par des bobines réalisées avec du fil supraconducteur.

Considérons successivement les cas des lentilles sans et avec matières ferromagnétiques.

1. *Bobines sans fer.* — Une bobine aussi peu encombrante que celle dont les caractéristiques sont les suivantes : diamètre intérieur, 4 mm; diamètre extérieur, 48 mm et épaisseur, 8 mm, donne des performances équivalentes à celles de la lentille classique O. P. L. aussi bien en ce qui concerne la distance focale de 3,2 mm que le coefficient d'aberration sphérique de 3 mm (cela pour des électrons de 100 kV).

On sait que la courbe de variation du champ d'induction le long de l'axe en fonction de la distance est beaucoup plus large dans les cas des bobines sans fer que dans le cas des bobines avec fer. On remédie facilement à cet inconvénient en utilisant des enroulements compensateurs de part et d'autre du plan médian de la bobine. Ces derniers enroulements créent

des champs en sens contraire de celui de la bobine. Ainsi, deux petites bobines de diamètre intérieur, 8 mm; extérieur, 32 mm et d'épaisseur, 6 mm, placées de part et d'autre du plan médian à 10 mm de ce plan, réduisent la demi-largeur de Glaser de 6 à 4 mm, et cela pour une diminution du champ maximal de moins de 10 %.

Voici un autre modèle de bobine symétrique dépassant très largement les caractéristiques des lentilles actuelles : diamètre intérieur, 4 mm; extérieur, 80 mm et épaisseur, 8 mm, avec deux enroulements compensateurs : diamètre intérieur, 8 mm; extérieur, 20 mm; épaisseur, 4 mm, placées à 8 mm du plan médian. Pour 100 kV la distance focale est inférieure à 1 mm et le coefficient d'aberration sphérique pas plus grand que 2 mm.

Il n'est pas difficile non plus de créer un champ dissymétrique pour accroître le pouvoir séparateur comme Ruska l'a montré. Divers modèles sont à l'étude. Donc les performances actuelles des bobines avec fer sont très nettement dépassées par des bobines sans fer très facilement réalisables. On peut évidemment envisager la construction de la lentille intermédiaire et du projecteur sur ce même modèle, ces trois lentilles étant placées très près les unes des autres; le même appareil de refroidissement doit servir pour cet ensemble.

Le double condensateur peut être réalisé pareillement et placé à bonne distance, le système de refroidissement pouvant être indépendant. Finalement on obtient un microscope complet avec une colonne relativement plus courte que les colonnes actuelles et surtout beaucoup moins pesante, même en comptant le poids des écrans magnétiques indispensables.

L'avantage en optique électronique n'est pas le seul.

1° A cause de la nécessité de refroidir les lentilles supraconductrices on obtiendra dans la colonne du microscope, et en particulier près de l'objet, un vide bien meilleur que ceux obtenus jusqu'à maintenant (un facteur 25 à 100).

2° De plus, en Microscopie électronique, à température ordinaire et à très basse température, des pouvoirs séparateurs jamais réalisés peuvent être obtenus.

2. *Bobines avec pièces polaires en fer.* — Dans une première étape on peut utiliser les pièces polaires des lentilles magnétiques classiques qui ont fait leurs preuves et remplacer dans la lentille les enroulements en cuivre par des enroulements en fil supraconducteur. La place occupée par les enroulements en cuivre est si importante qu'elle permet de placer non seulement l'enroulement en fil supraconducteur mais aussi toutes les enveloppes nécessaires pour l'hélium liquide et les écrans qui limitent la consommation d'hélium, ce qui n'est pas négligeable au point de vue du prix de revient et aussi du fonctionnement. Par exemple, dans la lentille O. P. L., la section de la lentille par un plan méridien donne, pour cette cavité, deux trapèzes de bases 62 et 50 mm, et de hauteur 72 mm,

et ceci pour 3 600 At maximum. La section, par ce même plan, de l'enroulement en fil supraconducteur de 0,25 mm de diamètre et supportant 15 A, est plus petite qu'un double carré de 4×4 mm de côté, et cela pour des performances au moins identiques. La place disponible permet donc d'améliorer largement les performances de la lentille et de prévoir son utilisation pour des microscopes fonctionnant à de *très hautes tensions*. On obtiendra facilement 30 000 At à l'aide de 2 000 spires qui tiennent dans un axe de section carrée 10×10 mm. Or la difficulté essentielle en microscopie quand on utilise les très hautes tensions provient du poids prohibitif des lentilles magnétiques (800 kg pour celle du microscope à 1,5 MeV de Dupouy à Toulouse). Nous avons donc ici un moyen simple de l'éliminer puisqu'une lentille de 20 kg a des caractéristiques meilleures qu'une lentille de 800 kg, et cela est vrai pour le double condenseur, l'objectif, la lentille intermédiaire et le projecteur. C'est donc une diminution de poids de 3 t qui est gagnée.

En résumé, les possibilités nouvelles permises par l'emploi de fils supraconducteurs pour réaliser des lentilles de microscope électronique ouvrent un nouveau champ de recherche qui semble plein de promesses aussi bien en ce qui concerne les microscopes à très hautes tensions (accroissement du pouvoir séparateur et faible encombrement) que les microscopes à tension classique, dans ces derniers la place laissée pour la chambre objet étant très agrandie. Il ne faut pas que la nécessité de refroidir les lentilles à la température d'ébullition de l'hélium fasse craindre une dépense inconsidérée de ce liquide et donc un prix de revient énorme. La quantité de matière à refroidir et son faible volume permettent de prévoir une consommation d'hélium liquide sensiblement inférieure à 1 l/h.

(*Laboratoire attaché à la Chaire de Physique Théorique du Collège de France.*)

OPTIQUE. — *Spectrographie à deux réseaux dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de M. **Pierre Jaeglé**, présentée par M. Francis Perrin.

Caractéristiques d'un montage spectrographique à deux réseaux concaves en incidence rasante. Les premiers spectres obtenus ont des longueurs d'onde comprises entre 120 et 170 Å; ces limites dépendent des caractéristiques choisies. Les résultats montrent qu'il est possible d'étendre à l'ultraviolet extrême la spectrographie par réseaux multiples.

L'utilisation de la réflexion sous incidence rasante exclut la transposition à l'ultraviolet extrême des solutions appliquées aux spectrographes à analyseurs multiples dans l'infrarouge, le visible ou l'ultraviolet. Nous avons montré cependant le principe sur lequel peut reposer la construction d'un instrument à deux réseaux capable de travailler pour des longueurs d'onde inférieures à 500 Å et nous avons effectué le calcul de l'ouverture optimale du faisceau de rayonnement pour un tel système ([1]).

Dans un spectrographe à plusieurs réseaux il faut, en conservant l'incidence rasante pour toutes les réflexions, remplir les conditions de focalisation pour un domaine de longueur d'onde suffisamment étendu. On y parvient en réalisant le montage de la façon suivante : les réseaux, possédant le même rayon de courbure, sont disposés de manière à ce que leurs cercles de Rowland soient confondus; un miroir, tangent au cercle ainsi défini, réfléchit le spectre donné par un réseau en direction du réseau suivant. On dispose du choix du rayon de courbure du miroir. Il est particulièrement intéressant de prendre ce rayon égal à celui des réseaux. Ces derniers ont alors des sommets conjugués l'un de l'autre à travers le miroir et il en résulte que les faisceaux monochromatiques issus du premier réseau et réfléchis en différents points du miroir sont centrés sur le deuxième réseau. La figure 1 illustre ce fait en montrant le trajet

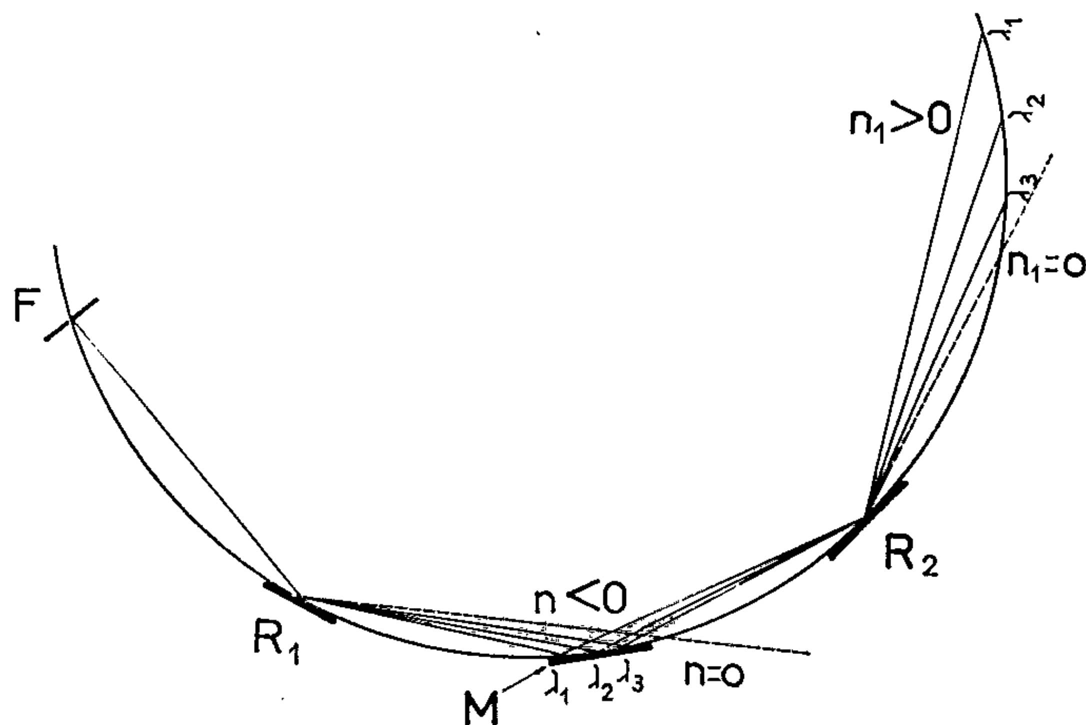


Fig. 1.

des rayons moyens des faisceaux correspondant à trois longueurs d'onde λ_1, λ_2, λ_3, issus de la fente F, dispersés par le réseau R_1, réfléchis par le miroir M et à nouveau dispersés par le réseau R_2.

Dans ce système, les conditions de focalisation sont respectées en toute rigueur pour le faisceau réfléchi par le miroir au point où celui-ci est tangent au cercle. Le miroir s'écartant progressivement du cercle, un défaut de focalisation apparaît d'autant plus fortement que la longueur d'onde s'écarte plus de la valeur correspondant à ce faisceau. Toutefois, le défaut reste négligeable dans un domaine de longueur d'onde dont l'étendue dépend des caractéristiques du montage. La longueur d'onde moyenne du domaine utilisable varie avec la position des réseaux et du miroir.

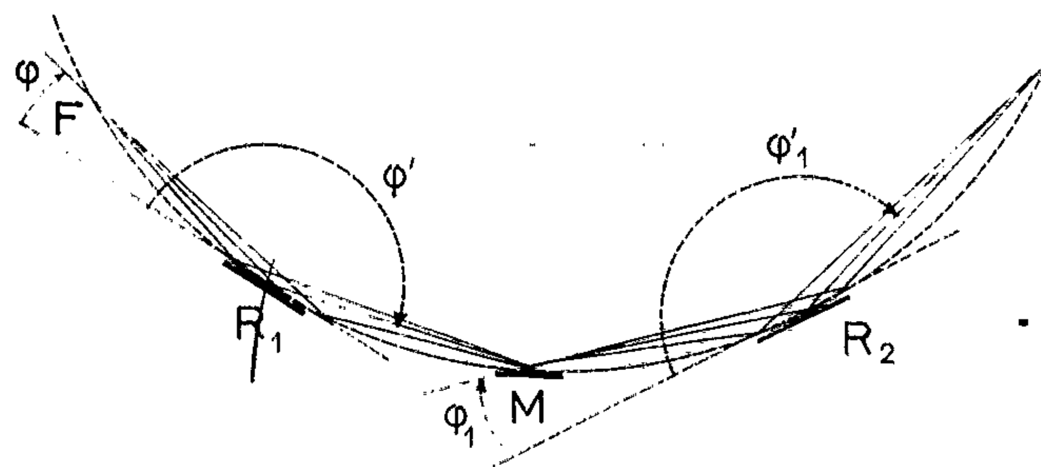


Fig. 2.

Considérons le système à deux réseaux représenté figure 2. Soient a et a_1 les pas respectifs des réseaux, n et n_1 les ordres d'interférence respectivement pour la première et pour la deuxième diffraction et λ la longueur d'onde. La dispersion angulaire du système s'écrit :

$$\frac{d\varphi'_1}{d\lambda} = \left(\frac{n}{a} - \frac{n_1}{a_1}\right)\frac{1}{\sin\varphi'_1}.$$

Il faut donc utiliser des ordres d'interférences n et n_1 de signes contraires. La convention de signe que nous utilisons résulte des relations

$$a(\cos\varphi + \cos\varphi') = n \qquad a_1(\cos\varphi_1 + \cos\varphi'_1) = n_1 \qquad \varphi_1 = \pi - \varphi',$$

les angles étant définis comme le montre la figure 2. D'après cette convention le spectre compris entre le réseau et l'image directe ($n = 0$) correspond aux ordres négatifs. Le spectre situé au-delà de l'image directe, c'est-à-dire le spectre qui est habituellement enregistré avec les spectrographes à ultraviolet extrême, correspond aux ordres positifs. Nous avons vérifié l'existence d'un coefficient de réflexion convenable des réseaux en ordres négatifs, en prenant plusieurs photographies de spectres entre 100 et 300 Å pour des angles d'attaque $\varphi = 10°$ et $\varphi = 15°$.

L'appareillage réalisé dans notre laboratoire pour l'étude du domaine de Holweck nous a permis de réaliser un montage possédant les caractéristiques suivantes : les réseaux et le miroir ont un rayon de courbure de 2 m; le premier réseau possède 576 traits/mm et le deuxième,

1152 traits/mm; l'angle d'attaque du rayonnement sur le premier réseau a la valeur $\varphi = 10^{\circ}$; le spectre d'ordre $n = -1$ est réfléchi par le miroir sous un angle voisin de 6°; la fente d'entrée a une largeur voisine de 5 μ. Nous avons utilisé comme source une chambre à étincelles condensées fonctionnant à 60 kV avec une capacité de 0,5 μF et des électrodes d'aluminium.

Le spectre obtenu (*fig.* 3 *a*) s'étend approximativement entre 120 et 170 Å. La figure 3 *b* en reproduit une partie agrandie. Elle montre

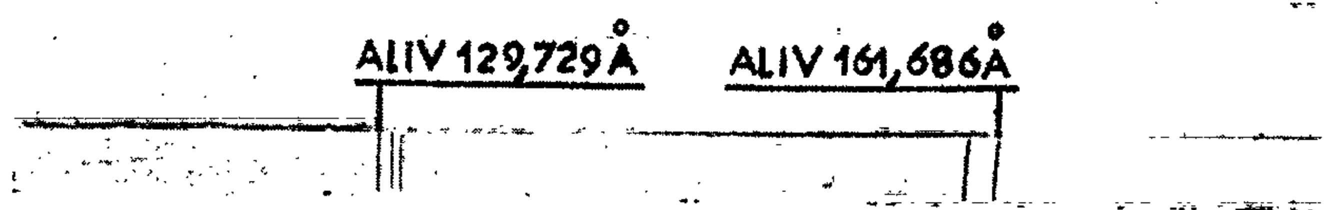


Fig. 3*a*.

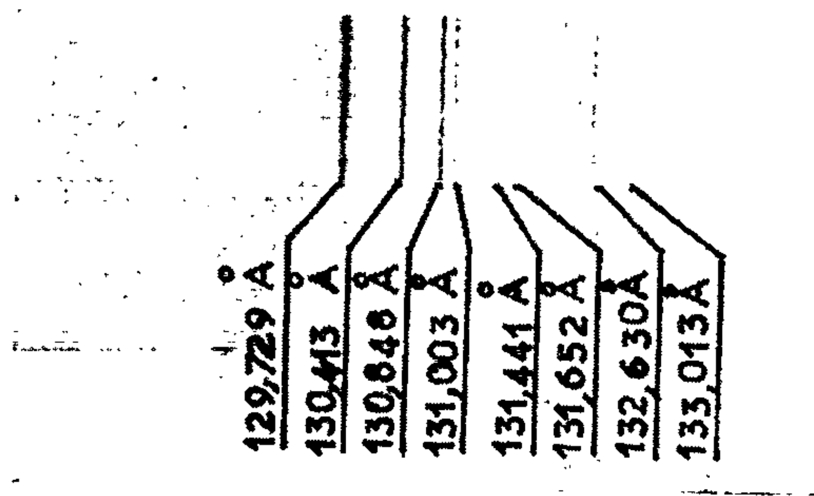


Fig. 3*b*.

huit raies de l'aluminium ionisé, entre 129,729 et 133,013 Å. Le nombre d'étincelles est de 1500, le détecteur étant un film Kodak SC5 de grande sensibilité. Pour cette partie du spectre, on a $n_1 = +1$ et la dispersion vaut 0,63 Å/mm. La largeur à mi-hauteur des raies les plus fines équivaut à une variation de longueur d'onde de 0,03 Å. Dans les mêmes conditions, les raies d'intensité forte et moyenne apparaissent en ordre $n_1 = +2$ avec une dispersion de 0,49 Å/mm.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'étendre à l'ultraviolet extrême les techniques de la spectrographie à réseaux multiples. La généralisation de leur emploi avec un nombre de réseaux supérieur à deux est cependant liée à l'obtention de réseaux à coefficient de réflexion élevé.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Jaeglé, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 179.

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Sur les modes filamentaires d'un laser à cristal.* Note (*) de MM. **François Bertein**, **François Petit** et Mme **Renée Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la présence d'imperfections dans le laser à rubis donne lieu à l'existence de modes en forme de filaments. La structure va en être ici précisée numériquement dans des cas très simples. Le cylindre de rubis de longueur L sera rapporté à des coordonnées x, y, z, Oz étant parallèle à son axe; nous le supposerons caractérisé par une loi d'indice optique $n(x, y, z)$ de la forme

$$n(x, y, z) = n_0[1 - j\chi_0 + \eta f(x, y, z)]. \tag{1}$$

Le terme purement complexe $-j\chi_0$ exprime le pompage moyen appliqué, avec $\chi_0 < 0$. Le dernier terme représente une *perturbation supposée localisée*, dont la distribution spatiale est décrite par la fonction $f(x, y, z)$ réelle. Le coefficient η peut être réel, il provient alors par exemple d'un défaut du cristal support; un η purement complexe résulte en revanche d'un écart de concentration des centres actifs paramagnétiques ou d'une irrégularité de répartition du rayonnement de pompage.

On observe que si η est réel positif, la perturbation d'indice joue alors, en première approximation, le rôle de lentille convergente; si la convergence n'en est ni trop faible ni trop forte, un examen dans le cadre de l'optique géométrique fait apparaître l'existence de rayons emprisonnés dans un domaine cylindrique parallèle à l'axe du cristal, c'est-à-dire de modes du type mentionné.

Nous mettrons en jeu le principe d'Huyghens ainsi qu'il a été appliqué par ailleurs au cas d'un milieu homogène ([1]).

Soit :

$$u(r, \theta)\, e^{j\omega t} \quad \text{et} \quad u'(r', \theta')\, e^{j\omega t} \tag{2}$$

les lois de répartition du champ électrique transversal sur les faces F et F′ du cristal, rapportées aux coordonnées polaires respectives, r, θ; r', θ'. Nous devons écrire que *l'une de ces répartitions, u par exemple, s'engendre elle-même par un aller et retour des rayons.* λ_0 étant la longueur d'onde dans le milieu, ρ et ρ' les coefficients de réflexion des deux faces, $\varphi(r, r', \theta, \theta')$ désignant la différence de marche, nous avons

$$u'(r', \theta') = j(\lambda_0 \mathrm{L})^{-1}\, e^{j\left[\chi_0 - \frac{2\pi}{\lambda_0}(1 - j\chi_0)\mathrm{L}\right]} \iint_{\mathrm{F}} \rho\, u(r, \theta)\, e^{-j\varphi}\, r\, dr\, d\theta, \tag{3}$$

$$u(r, \theta) = j(\lambda_0 \mathrm{L})^{-1}\, e^{j\left[\chi_0 - \frac{2\pi}{\lambda_0}(1 - j\chi_0)\mathrm{L}\right]} \iint_{\mathrm{F'}} \rho'\, u'(r', \theta')\, e^{-j\varphi}\, r'\, dr'\, d\theta'. \tag{3'}$$

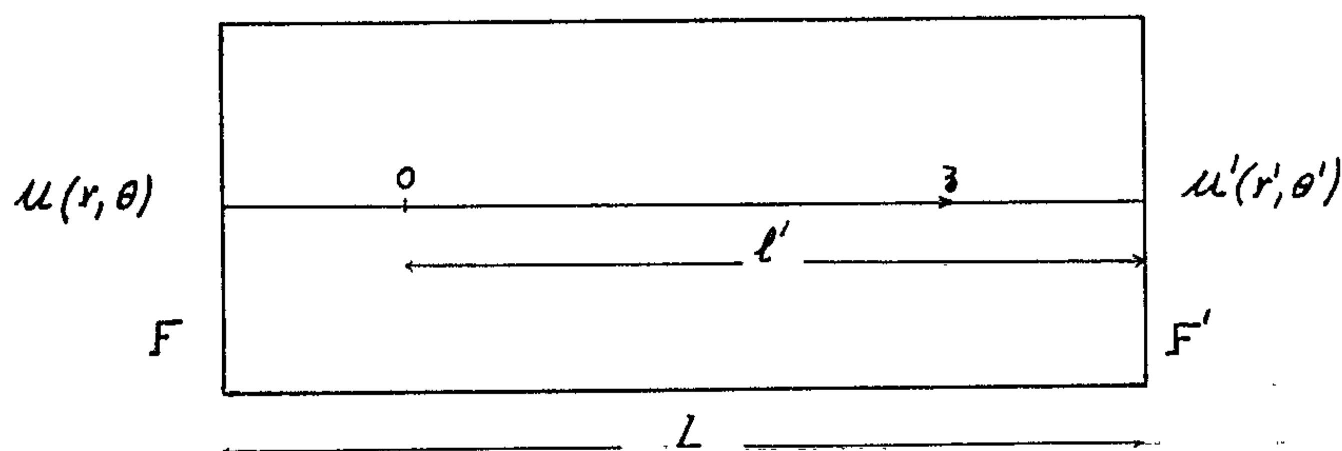
Les hypothèses suivantes seront posées, de manière à permettre la résolution :

— Le défaut présente la symétrie de révolution autour de Oz. Il est à une distance l' de la face F′, et l'on peut écrire dans la région utile :

$$\int f(x, y, z)\, dz = \varepsilon\left[1 - \frac{x^2+y^2}{\alpha^2}\right]. \tag{4}$$

— Le cristal est illimité transversalement, ce qui sera justifié *a posteriori* par le fait que les rayons utiles seront ceux proches de Oz.

— Les rayons sont considérés comme rectilignes, ce qui est autorisé par un examen plus précis, et, fondamentalement, par le fait que l'erreur en résultant sur les chemins optiques est du second ordre.



Nous avons alors, dans le domaine considéré :

$$\varphi = D + B_1^{-2} r^2 + B_2^{-2} r'^2 - C^{-2} r r' \cos(\theta' - \theta),$$

en posant

$$D = \frac{2\pi}{\lambda_0}\varepsilon\eta, \qquad \xi = \frac{l'}{L} - \frac{1}{2}, \qquad k^2 = \frac{2\varepsilon L}{\alpha^2},$$

$$B_1^{-2} = \pi(\lambda_0 L)^{-1}\left[1 - j\chi_0 - k^2\eta\left(\frac{1}{2} - \xi\right)^2\right],$$

$$B_2^{-2} = \pi(\lambda_0 L)^{-1}\left[1 - j\chi_0 - k^2\eta\left(\frac{1}{2} + \xi\right)^2\right],$$

$$\frac{C^{-2}}{2} = \pi(\lambda_0 L)^{-1}\left[1 - j\chi_0 + k^2\eta\left(\frac{1}{4} - \xi^2\right)\right],$$

Nous allons chercher *une solution de la forme*

$$u(r) = e^{-r^2 W^{-2}}, \tag{5}$$

ce qui définit un filament dont la largeur peut être exprimée par 2W. (3) et (3′) donnent successivement à partir de (5) :

$$\left\{\begin{aligned}
&u'(r') = M_1\, e^{-r'^2 W'^{-2}},\\
&W'^{-2} = \frac{C^{-4}}{4}[W^{-2} + jB_1^{-2}]^{-1} + jB_2^{-2}, \qquad M_1 = \frac{\rho j\pi\, e^{-j\frac{2\pi}{\lambda_0}[L(1-j\chi_0)-\varepsilon\eta]-j\chi_0}}{\lambda_0 L[W^{-2} + jB_1^{-2}]}\\
&u(r) = M_1 M_2\, e^{-r^2 W''^{-2}},\\
&W''^{-2} = \frac{C^{-4}}{4}[W'^{-2} + jB_2^{-2}] + jB_1^{-2}, \qquad M_2 = \frac{\rho' j\pi\, e^{-j\frac{2\pi}{\lambda_0}[L(1-j\chi_0)-\varepsilon\eta]-j\chi_0}}{\lambda_0 L[W'^{-2} + jB_2^{-2}]}.
\end{aligned}\right. \tag{6}$$

L'identification de (5) et (6) impose :

$$W^2 = W_0^2\left[1 + j\frac{\chi_0}{2} - k^2\eta\xi\right], \tag{7}$$

$$W_0^2 = \frac{\lambda_0 L}{\pi}(k^2\eta)^{-\frac{1}{2}}, \tag{7'}$$

$$M_1 M_2 = 1. \tag{8}$$

Considérons d'abord le cas de η *réel.* Nous obtenons ainsi des modes, dont la largeur est de l'ordre de $2W_0$, c'est-à-dire sensiblement indépendante de la position du défaut (car $k^2\eta\xi \ll 1$). Il convient toutefois de s'assurer de la validité de l'approximation parabolique (4) adoptée dans le domaine spatial mis en jeu par les écritures (3) et (3') : il importe que la zone lumineuse définie par (5) soit plus étroite que le défaut, soit $W_0 \ll \alpha$; il en est ainsi si ε et η sont assez grands et α suffisamment petit. A la limite, quand ε est très grand, on rejoint l'étude de Wagner ([2]).

Dans le cas du rubis, $\lambda_0 \neq 0{,}7/1{,}76\,\mu$; en supposant $L = 5$ cm, W_0 est inférieur à $100\,\mu$ si $k^2\eta > 10^{-1}$ (si η est compris entre 10^{-6} et 10^{-4} et α ou ε entre 100 et $1000\,\mu$, $k^2\eta$ varie entre 10^{-7} et 1). Pour que W soit inférieur à α, il faut $\alpha^2\varepsilon\eta > 10$, en exprimant les longueurs en microns. Par exemple : $W = 100\,\mu$ pour $\alpha = \varepsilon = 10^3\,\mu$, $\chi_0 = 10^{-4}$.

Des solutions de type (7') ont été obtenues par Boyd et Gordon dans l'étude des résonateurs sphériques non confocaux ([3]) : ce fait exprime l'existence de *miroirs équivalents au défaut étudié.*

La relation (8) fournit deux équations réelles :

$$L + \varepsilon\eta = K\frac{\lambda_0}{2} \tag{9}$$

montre que les pulsations des modes que nous venons de définir sont données sensiblement par la relation classique des ondes planes entre deux miroirs;

$$-\frac{4\pi}{\lambda_0}\chi_0 + \mathrm{Log}\,(\rho\rho') + \left(\frac{3}{2} + 2\xi^2\right)k^2\eta = 1 \tag{10}$$

donne la valeur de χ_0 et par suite du pompage définissant la limite d'entretien de ces modes : le cristal doit être actif ($\chi_0 < 0$). La condition (10) est d'autant plus facile à réaliser que $k^2\eta$ est plus grand, c'est-à-dire suivant (7') que le mode est plus étroit, et d'autre part que ξ^2 est plus grand, c'est-à-dire que le défaut est plus près d'une extrémité. Les modes filamentaires présentent donc divers seuils d'oscillation et apparaissent progressivement lorsqu'on augmente le pompage. Une étude plus précise devrait toutefois prendre en considération les variations de ρ et ρ' en fonction de l'angle d'incidence.

Si l'on se donne *a priori* le pompage χ_0, l'équation (8) impose alors l'existence d'une pulsation ω complexe (par λ_0 complexe), ce qui correspond au fait que les modes (2) sont croissants ou décroissants.

Considérons maintenant le cas où η est imaginaire pur. (7) devient, en posant $\eta = \pm j\eta'$, $\eta' > 0$ et avec $k^2\eta' < 1$,

$$W^2 = W_0'^2 (1 \mp j), \qquad (11)$$

$$W_0'^2 = \frac{\lambda_0 L}{\pi} (2k^2\eta')^{-\frac{1}{2}}. \qquad (11')$$

Nous obtenons ici des modes, dont la largeur est de l'ordre de $2W_0'$.

La condition de pompage devient :

$$-\frac{4\pi L}{\lambda_0}\chi_0 \pm \varepsilon\eta' \pm \sqrt{2}\, k\eta' + \operatorname{Log}\rho\rho' = 1. \qquad (12)$$

Un défaut complexe entraîne donc lui aussi une concentration de champ électrique, bien que l'analogie avec une lentille convergente ne soit plus applicable.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) FOX et LI, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 48, 1960, p. 1904.

(2) WAGNER et BIRNBAUM, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 49, 1961, p. 625.

(3) BOYD et GORDON, *Bull. Syst. Tech. J.*, 40, 1961, p. 489.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire Central de Télécommunications).

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Spectre hertzien du l-menthol de* 0,1 *à* 3 300 MHz. Note (*) de MM. **Hubert Cachet** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Jean Wyart.

Les auteurs ont mesuré la permittivité du *l*-menthol liquide de 0,1 à 3 300 MHz, pour des températures de 36 à 84°C. Leurs résultats font apparaître une relaxation à spectre d'absorption dissymétrique, très voisine de celle qui a été mise en évidence pour le cyclohexanol.

On connaît l'intérêt des mesures de dispersion et d'absorption diélectrique pour l'étude de la structure des liquides; en particulier les alcools primaires ont suscité de nombreux travaux ([1]). Toutefois, à notre connaissance, il n'existe aucun résultat concernant la permittivité du *l*-menthol à des fréquences supérieures à 0,25 MHz ([2]).

Nous avons effectué des mesures sur un produit commercial (origine Givaudan et Cie), recristallisé dans l'acétone, puis purifié par zones fondues. Le point de fusion trouvé est 42,2 ± 0,1°C, en accord avec les résultats de la littérature [42-43°C d'après ([3])]. La permittivité statique ε_{st} a été déterminée à 0,1 MHz au pont General-Radio 716 C.

Pour mesurer la permittivité complexe $\varepsilon' - j\varepsilon''$, nous avons utilisé seulement deux cellules. De 0,1 à 50 MHz un condensateur de 3,50 pF associé à un Q-mètre Férisol permet d'obtenir une précision d'environ 4% pour ε' et 8 % pour ε''. De 330 à 3 300 MHz, une précision meilleure que 1,5 % pour ε' et 3 % pour ε'' est obtenue en utilisant un condensateur de 0,2 pF et une ligne de mesures Hewlett-Packard modifiée. Une description de la méthode sera donnée par ailleurs. La température, que nous avons fait varier de 36 à 84°C, est stabilisée à ± 0,2°C.

A titre d'exemple, nous donnons les résultats à 44,6 et 74,3°C (*fig.* 1) sous la forme $\varepsilon''(\varepsilon')$, $\varepsilon'(f)$ et $\varepsilon''(f)$, où f est la fréquence. On constate sur les courbes 1*a* et 1*c*, l'assymétrie caractéristique d'un mécanisme complexe de relaxation. Lorsque la température s'élève, le spectre se déplace vers les fréquences plus hautes en conservant la même allure. Les mesures effectuées sur le liquide surfondu, à 36,1°C, ne font apparaître aucun caractère particulier.

L'existence d'une fonction alcool suggère une interprétation par plusieurs domaines de relaxation ([1]), avec une relation du type

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty} = \frac{C_1}{1 + j\dfrac{f}{f_1}} + \frac{C_2}{1 + j\dfrac{f}{f_2}}.$$

Nous avons cherché à chaque température les valeurs de ε_∞, C_1, f_1, C_2 et f_2 permettant d'ajuster au mieux cette relation avec nos résultats. Les paramètres C_2 et f_2 sont d'autant moins bien connus que la température

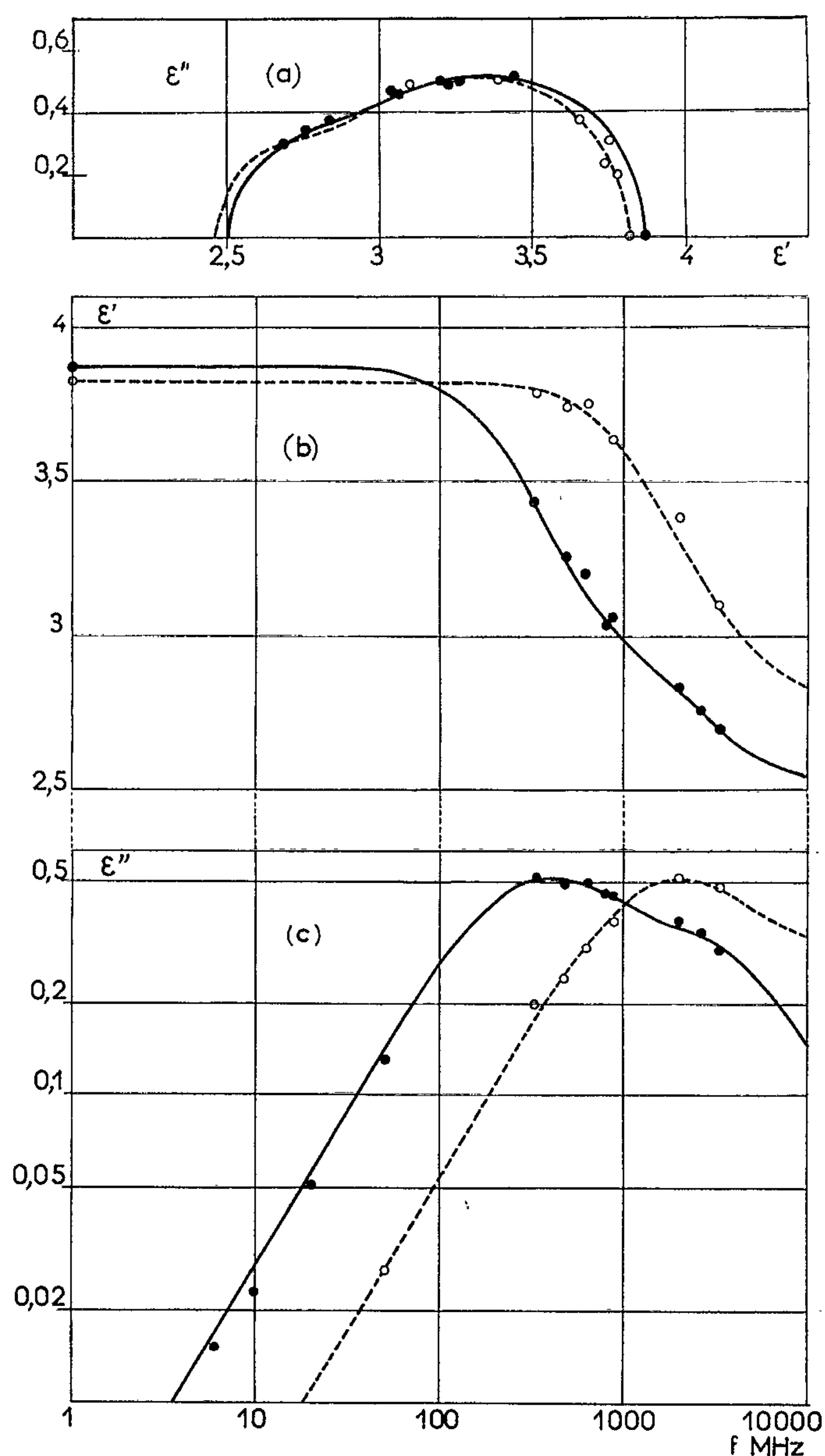


Fig. 1. — Spectre hertzien du *l*-menthol à deux températures : 44,6°C (traits pleins) et 74,3°C (en pointillés).

est plus haute, le spectre se déplaçant vers les fréquences plus élevées; à 84,4°C, la gamme de fréquences utilisée ne donne d'ailleurs plus aucune information sur le second domaine. Le rapport des amplitudes C_1 et C_2 et celui des fréquences caractéristiques f_1 et f_2 varient peu dans l'intervalle de température étudié. Les valeurs de ε_∞, en excès d'environ 18 % sur n_D^2

[où n_D est l'indice de réfraction en lumière visible ([4])] indiquent l'existence probable d'un ou plusieurs autres domaines de relaxation aux fréquences plus élevées.

t(°C).	ε_{st}.	ε_∞	n_D^2	C_1.	f_1(MHz).	C_2	f_2(MHz).
36,1............	3,90	2,51	2,12	0,97	195	0,42	1 680
44,6............	3,87	2,51	2,11	0,94	360	0,42	3 000
54,3............	3,85	2,49	2,10	0,94	660	0,42	5 500
64,7............	3,83	2,46	2,09	0,93	1 100	0,42	11 000
74,3............	3,815	2,45	2,08	0,94	1 800	0,42	18 000
84,4............	3,80	–	–	0,99	3 000	–	–

Ces résultats sont réunis dans un tableau et nous permettent de déterminer les énergies d'activation de relaxation diélectrique, les fréquences caractéristiques conduisant à des relations linéaires entre $\log f$ et $1/T$, où T est la température absolue (*fig.* 2).

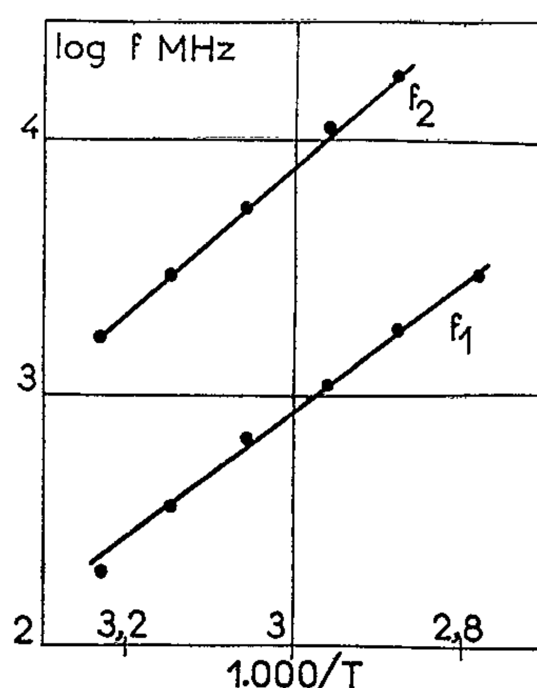


Fig. 2. — Fréquences caractéristiques de relaxation en fonction de l'inverse de la température absolue.

On trouve 0,53 eV pour le premier domaine et de l'ordre de 0,58 eV pour le second (avec une erreur plus importante). Ces valeurs sont à rapprocher de celles qui ont été trouvées pour la viscosité. Ourazovski ([5]) donne 0,535 eV de 42,6 à 48,5°C et 0,575 eV de 36 à 42,6°C. La précision des mesures de permittivité est insuffisante pour voir s'il existe une variation d'énergie d'activation de cet ordre pour des intervalles de température aussi étroits.

Il est d'autre part intéressant de comparer nos résultats à ceux qui ont été obtenus pour le cyclohexanol [([6]), ([7]), ([8])] dont on peut considérer le *l*-menthol comme un dérivé disubstitué. Dans les deux cas on trouve au moins deux domaines de relaxation dont les fréquences caractéristiques sont dans un rapport de l'ordre de 10. Leurs valeurs absolues sont un peu plus grandes dans le cas du *l*-menthol (360 MHz à 45°C contre 200 MHz à la même température pour le cyclohexanol). Les énergies d'activation,

tout au moins pour le premier domaine où elles sont mieux déterminées, sont aussi du même ordre [0,50 eV pour le cyclohexanol selon ([7])].

Il est donc vraisemblable que les mécanismes de relaxation correspondant aux fréquences les moins élevées du spectre sont peu affectées par la présence des radicaux méthyl et isopropyl dans la molécule de *l*-menthol.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) M. Moriamez, L. Raczy, E. Constant et A. Lebrun, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 144.
([2]) C. Dodd et G. Roberts, *Proc. Phys. Soc.* (London), 63, 1950, p. 814.
([3]) E. Guenther, *The essential oils*, Van Nostrand, New-York, 2, 1949, p. 218.
([4]) F. Nechaï, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 165.
([5]) S. S. Ourazovski et P. A. Tcherniavski, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 111, 1956, p. 640.
([6]) L. Reinisch, *Comptes rendus*, 257, 1953, p. 564.
([7]) R. Arnoult, A. Lebrun et C. Boullet, *C. R. 5e Colloque Ampère*, 1956, p. 44.
([8]) G. Corfield et M. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 10.

(*Laboratoire de Physique des liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

LUMINESCENCE. — *Modification de la cathodoluminescence du sulfure de cadmium en fonction de la vitesse d'impact des électrons de bombardement.* Note (*) de MM. **François Bombré**, **François Gans** et **Jean-Michel Guillard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude des bandes d'émission dans les parties bleue et verte du spectre du sulfure de cadmium bombardé par des électrons de vitesse variable. Influence du courant et de la tension d'accélération. Essai d'interprétation.

Dans une série de Notes précédentes, nous avons décrit des expériences de bombardement électronique du sulfure de cadmium [(1), (2), (3)].

Nous avons constaté que, pour une tension d'accélération et une densité de courant d'électrons suffisantes, il apparaît un rayonnement complexe, composé de bandes fortement polarisées, situé au voisinage de la frontière d'absorption du sulfure de cadmium, quelle que soit la température entre l'ambiante et 77°K.

A cette température, pour des valeurs faibles de la densité de courant, on observe, à côté des bandes bleues, un groupe d'autres bandes situées dans le vert.

Le courant du faisceau est de quelques dizaines de microampères au maximum et la tension d'accélération de l'ordre de 20 kV. Ces électrons rapides, par avalanches successives, engendrent des paires électron-trou d'énergie 2,5 eV, c'est-à-dire voisine de celle de la bande interdite du sulfure de cadmium.

On constate que l'intensité de la lumière engendrée dans le bleu dépend, en première approximation, de la puissance par unité de surface bombardée.

On attribue, en général, les bandes vertes à des recombinaisons par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés, et les bandes bleues à des recombinaisons « bande à bande », avec ou sans intervention de niveaux d'exciton. Le nombre de ces impuretés étant donné pour un échantillon donné, on comprend aisément que, lorsque le nombre N de paires électron-trou sur le point de se recombiner augmente, les niveaux d'impureté sont saturés et qu'apparaissent alors les recombinaisons « bande à bande ».

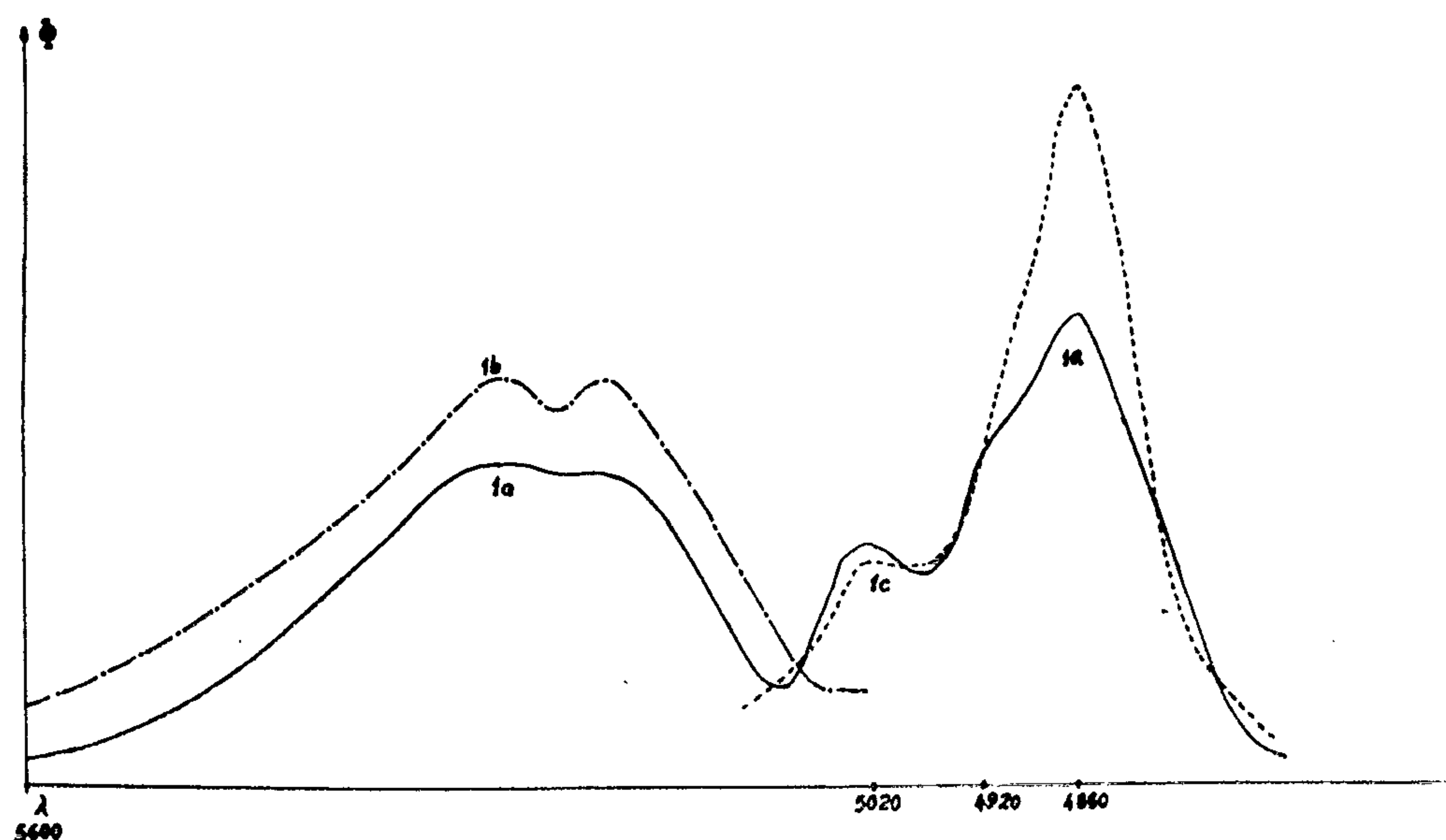
Aussi est-il naturel de se demander si le rayonnement émis dépend uniquement de ce nombre N, ou bien si les paramètres courant de bombardement i et tension d'accélération V jouent un rôle.

Nous avons, à cette fin, mesuré le flux émis dans les bandes verte et bleue en faisant varier i et V, tout en gardant constant le produit iV et la surface de la tache d'impact.

On constate que la répartition spectrale dépend non seulement de la puissance $P = iV$, mais encore de la manière employée pour obtenir cette puissance, en agissant sur i et V.

Les résultats sont portés sur la figure : elle contient trois spectres relatifs à trois cristaux A, B, C bombardés par un courant de 20 μA sous 10 kV, concentré dans une tache de 0,1 mm². Dans le premier spectre (1 *a*), on voit un groupe de bandes, comprises entre 5 000 et 5 600 Å ; dans le second, ces bandes sont accompagnées d'un autre groupe situé dans le bleu vert (spectre 1*b*). Dans le troisième (1*c*), seules les bandes bleues sont visibles.

Si maintenant nous bombardons les trois échantillons par un courant de 10 μA sous 20 kV, on n'observe plus que le spectre 1*c*, quel que soit l'échantillon choisi parmi les trois A, B, C.



Pour expliquer ce phénomène, nous allons examiner en détail ce qui se passe sur le cristal A, sur lequel on a observé successivement du vert et du bleu, et chercher à relier le nombre N de photons émis à la puissance P transportée par les électrons.

Le flux Φ émis se compose de deux fractions : une bleue Φ_β et une verte Φ_γ. Mais

$$\Phi_\beta = N_\beta e\nu_\beta, \tag{1}$$

$$\Phi_\nu = N_\gamma e\nu_\gamma, \tag{1'}$$

puisqu'on émet N_β et N_γ photons d'énergie $e\nu_\beta$ et $e\nu_\gamma$, comme $\nu_\beta \neq \nu_\gamma$ nous les admettrons tous deux égaux à la même valeur ν.

On constate que, lorsque i croît, Φ_γ augmente d'abord linéairement avec i, et atteint une valeur de saturation, lorsque i dépasse un certain seuil i_0.

Au contraire, Φ_β d'abord pratiquement nul, croît ensuite lentement, puis linéairement avec $i - i_0$, lorsque i dépasse i_0.

Le nombre de paires électron-trou est donné par les relations suivantes, où γ représente le rendement énergétique pour les photons verts et β le rendement pour les photons bleus,

(2) $$N = \frac{1}{e}\frac{V}{v}\gamma i \quad \text{pour} \quad i \leq i_0,$$

(2′) $$N = \frac{1}{e}\frac{V}{v}[\gamma i_0 + \beta(i - i_0)] \quad \text{pour} \quad i > i_0.$$

Φ dépend évidemment de v et i par l'intermédiaire de N. Nous allons montrer que, à N constant, Φ n'est pas nécessairement constant, quand V varie.

Nous allons, à cette fin, exécuter trois expériences : I, II, III, dans lesquelles les paramètres expérimentaux seront affectés des indices 1, 2, 3. On fait en sorte que, dans les trois cas, i reste supérieur à i_0, en n'oubliant pas que i_0 depend de V et n'est constant que pour une valeur donnée de V. Les deux premières ont été décrites ci-dessus. On fait varier V et i en gardant leur produit constant, et l'on voit que, contrairement à ce que l'équation (2′) laisserait prévoir, on a $(\Phi_\gamma/\Phi_\beta)_2 = 0$.

On en conclut que ce rapport ne dépend pas uniquement du phénomène de saturation des centres verts. S'il en était ainsi, quand iV augmente, N augmentant on devrait, d'après (2′), observer toujours une bande verte puisque $\gamma i_0/\beta(i - i_0)$ est différent de zéro.

On pourrait cependant penser que Φ_γ/Φ_β n'étant pas rigoureusement nul, il semble en être ainsi parce que les rendements β et γ croissant rapidement avec V, $\beta(i - i_0)$ deviendrait très grand devant γ_{i_0}.

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons, au cours de l'expérience III, fait croître i_3 en gardant constamment $V_3 = V_1$.

Dans ces conditions, on a $\gamma_3 = \gamma_1$ et $\beta_3 = \beta_1$. Nous avons continué à faire croître i_3 jusqu'à atteindre des valeurs telles que $N_3 \gg N_2$; on n'arrive cependant pas à faire disparaître la bande verte : $(\Phi_\gamma/\Phi_\beta)_3 \neq 0$.

On conclut de ces expériences que la disparition de la bande verte n'est pas une apparence due à la saturation, mais un phénomène bien réel, dû à la diminution, puis à l'annulation du rendement γ.

Il est alors logique de se demander quelle est l'origine de cet effet.

Il nous paraît raisonnable de la mettre en relation avec la profondeur de pénétration des électrons dans le cristal; celle-ci varie en effet dans le même sens que la tension d'accélération des électrons.

Cette profondeur R se calcule à partir de la formule

$$R = \frac{c}{\rho} V_0^n,$$

où c et n sont des constantes qui dépendent de la nature du cristal. ρ est la masse spécifique de la substance, soit 4,82 g/cm³ pour le sulfure de cadmium.

On trouve, approximativement :

$$R_{10\,kV} = 0{,}4\,\mu, \qquad R_{20\,kV} = 1{,}1\,\mu.$$

Dans cette hypothèse, il existerait, à la surface du cristal, une couche perturbée par adsorption, nettoyage, écrouissage, etc., qui contiendrait de nombreuses impuretés physiques et chimiques. L'épaisseur de cette couche serait de l'ordre de 0,5 μ.

En augmentant la vitesse d'impact, on traverserait la couche; on atteindrait le réseau non perturbé du cristal, dont on mettrait ainsi en évidence les propriétés intrinsèques; contrairement à ce qu'ont pensé certains auteurs, le rayonnement bleu ne serait pas à attribuer à des effets superficiels.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) F. GANS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1821.
(2) F. BOMBRE et F. GANS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2209.
(3) F. BOMBRE et F. GANS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4004.
(4) A. F. MAKHOV, *Soviet Phys. Solid State*, 2, n° 9, 1961.

(*Laboratoire d'Infrarouge Technique et Appliqué, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés optiques et photoélectriques des monocristaux de* CaF_2 *et* BaF_2 *entre* 6 *et* 14,5 eV. Note (*) de

Mme **Sonja Robin-Kandare** et MM. **Jean Robin** et **Yves Quema**,

présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du pouvoir réflecteur de la transmission et de l'émission photoélectrique des monocristaux de CaF_2 et de BaF_2; évaluation de la largeur de la bande interdite de ces deux isolants et interprétation des discontinuités observées en pouvoir réflecteur.

La présente Note a été entreprise pour donner quelques renseignements sur la structure énergétique des fluorures des métaux alcalino-terreux, pour lesquels il n'existe, à notre connaissance, que très peu de données.

Nous avons effectué, à l'aide d'un monochromateur à réseau en incidence normale, muni d'une lampe à hydrogène sans fenêtre, des mesures de réflexion, de transmission et d'émission photoélectrique sur des monocristaux, taillés en coin, polis ou clivés dans l'air.

Antérieurement Tousey [1] a mesuré le pouvoir réflecteur de CaF_2 pour des angles d'incidence supérieurs à 45° et a calculé les constantes optiques de ce corps dans l'ultraviolet lointain. La forme de notre courbe de pouvoir réflecteur (*fig.* 1 A) est en bon accord avec celle donnée par Tousey dans le domaine où il y a recouvrement. Après un premier maximum, situé à 11,0 eV, nous en observons un second, dédoublé, dont les composantes sont respectivement à 13,0 et 13,9 eV. Vers les faibles énergies, il existe un point d'inflexion sur la courbe de pouvoir réflecteur, vers 8,2 eV.

Les seules mesures antérieures de pouvoir réflecteur de BaF_2 sont celles qui ont été faites par Fabre [2] sur des couches minces d'épaisseur variable, pour quelques points entre 8 et 11 eV, en vue de déterminer la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Nous avons porté, sur la figure 1, les courbes de pouvoir réflecteur que nous avons obtenues avec des échantillons clivés (courbe B) et polis (courbe C). Le pouvoir réflecteur des échantillons clivés est toujours supérieur à celui des échantillons polis et la résolution est également meilleure. On observe trois discontinuités bien prononcées : le premier maximum est situé à 9,8 eV; le second se trouve dédoublé comme dans le cas de CaF_2, les deux composantes, situées à 12,0 et 12,4 eV, étant moins bien séparées et plus rapprochées en énergie; le troisième est situé à 14,3 eV. Dans le domaine de la transmission le pouvoir réflecteur décroît rapidement en présentant un point d'inflexion à 8,4 eV.

Le bord d'absorption des monocristaux de CaF_2 est bien connu car ce corps est souvent utilisé comme matériau optique pour les études dans l'ultraviolet lointain. Gerasimova et coll. [3] donnent la courbe de

transmission de CaF_2, sans mentionner l'épaisseur des échantillons et situent le bord d'absorption à 1235 Å (10,02 eV). Nos mesures (*fig.* 2 A) sont en très bon accord avec ces résultats antérieurs, sauf que la transmission croît plus lentement vers les faibles énergies et qu'on observe sur la courbe un point d'inflexion vers 9 eV.

En ce qui concerne BaF_2, le bord d'absorption est mentionné par différents auteurs à des longueurs d'onde très différentes [(4) à (7)]. Nos mesures de transmission sur des échantillons massifs monocristallins montrent que le bord d'absorption est situé vers 1360 Å (*fig.* 2 B) et qu'il existe sur la courbe d'absorption, auprès du bord, un épaulement analogue à celui déjà observé avec CaF_2.

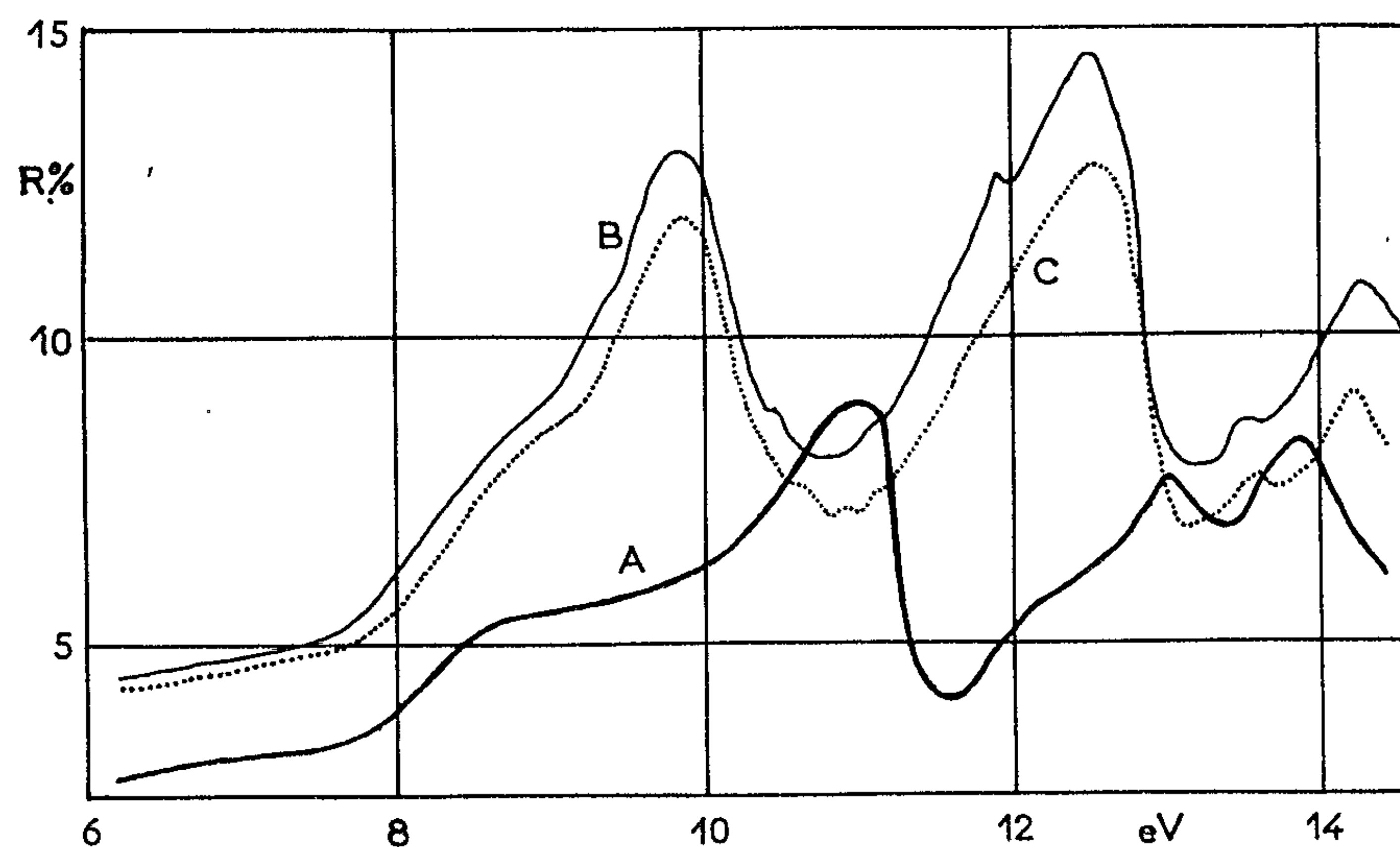


Fig. 1.

L'émission photoélectrique a été mesurée à partir de monocristaux de CaF_2 et BaF_2. La figure 2 C représente le rendement quantique η de CaF_2, en unités relatives, et la courbe D celui de BaF_2.

Pour les fluorures des métaux alcalino-terreux, on suppose que la bande de valence est constituée par des états 2 p de l'ion F^- et que la bande de conduction est due aux états ns de l'ion métallique ($n = 4$ pour Ca^{++} et $n = 6$ pour Ba^{++}).

Pour les deux fluorures des métaux alcalino-terreux que nous avons étudiés, la première discontinuité de pouvoir réflecteur, observée à 11 eV pour CaF_2 et 9,8 eV pour BaF_2, est très probablement due aux transitions excitoniques. Cette supposition semble être confirmée par l'absence de courant de photoconductibilité pour BaF_2 aux environs de 10 eV.

La discontinuité suivante, située pour CaF_2 entre 13 et 14 eV et pour BaF_2 entre 12 et 13 eV, est due aux transitions interbandes; dans les deux cas, le maximum est dédoublé. Ce dédoublement pourrait provenir

d'une structure double de la bande de valence due à l'interaction spin-orbite.

La position du minimum, entre le maximum excitonique et le premier maximum dû aux transitions interbandes, permet d'évaluer la largeur de la bande interdite : celle-ci doit être comprise entre 11 et 12 eV pour CaF_2 et entre 10 et 11 eV pour BaF_2.

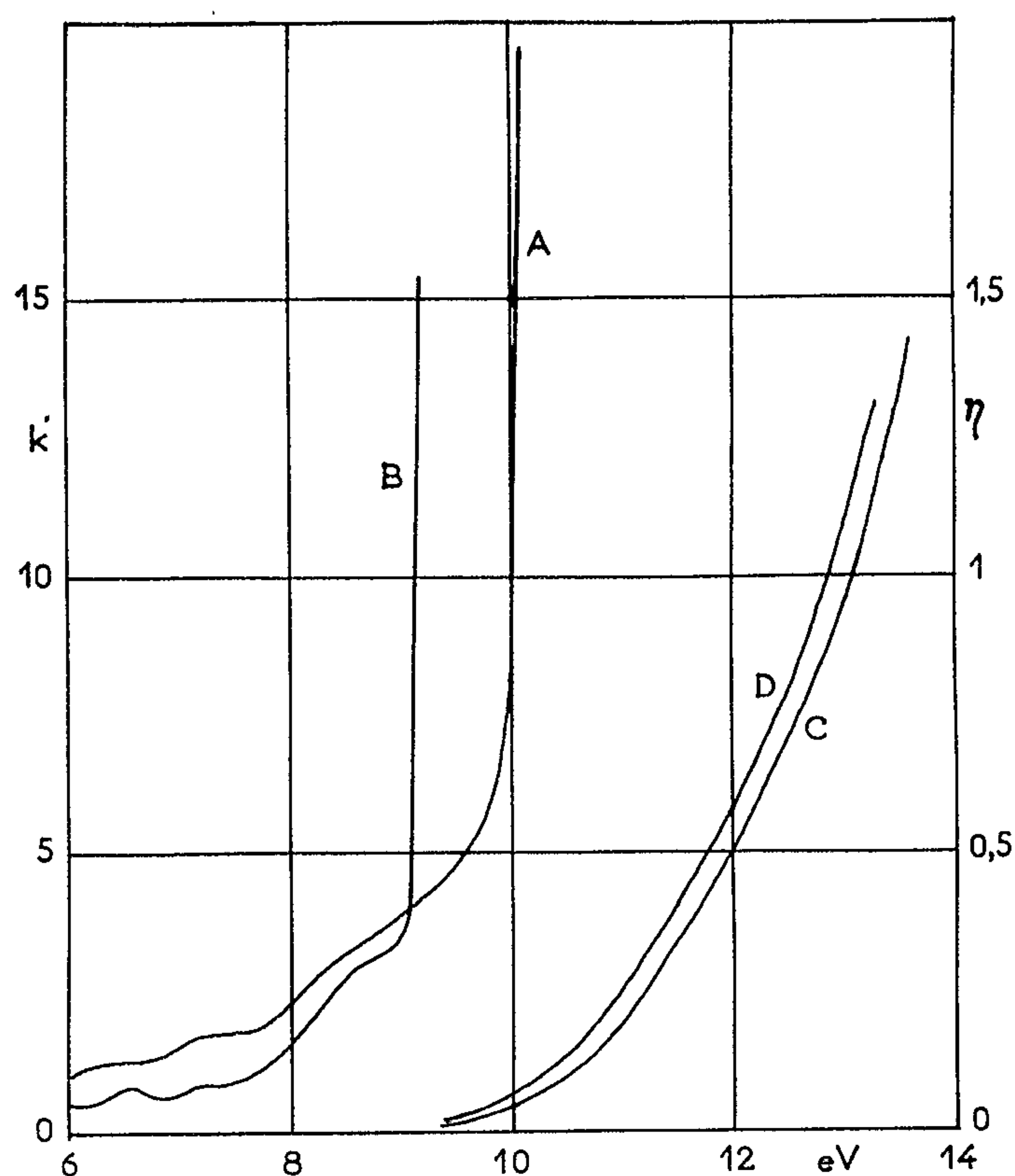


Fig. 2.

Notons aussi que les bords d'absorption des deux fluorures étudiés sont distants d'environ 1 eV, celui de BaF_2 étant situé à une plus faible énergie que celui de CaF_2.

Une remarque analogue peut être faite en ce qui concerne les courbes de l'émission photoélectrique de BaF_2 et CaF_2 qui apparaissent déplacées dans le même sens, l'une par rapport à l'autre, le déplacement en énergie étant cependant plus faible.

Dans le cas de BaF_2, on observe un troisième maximum de pouvoir réflecteur, vers 14,3 eV. Pour interpréter ce maximum, on peut admettre que les transitions se font à partir de la première bande d'énergie, pleine d'électrons et située en dessous de la bande de valence, vers la bande de conduction. Cette bande est probablement celle qui correspond aux états atomiques *np* de l'ion métallique, avec $n = 3$ pour Ca^{++} et $n = 5$ pour Ba^{++}.

Dans le cas de BaF_2, la bande due aux états 4 d est certainement plus éloignée de la bande de valence que la bande 5 p, l'énergie de liaison des électrons 4 d dans l'atome libre étant plus grande que celle des électrons 5 p.

Si l'on considère les états d'énergie provenant de l'anion, la distance énergétique entre les niveaux 2 s et 2 p a été évaluée à 12,6 eV pour le cas de LiF (8). Dans les fluorures des métaux alcalino-terreux l'ordre de grandeur de cette différence devrait rester le même. Si l'on ajoute à cette valeur, l'énergie de la bande interdite, on obtient une différence d'énergie supérieure à 20 eV, séparant la bande 2 s de la bande de conduction.

La valeur du niveau d'énergie de l'électron 5 p de l'atome de baryum libre n'existe pas dans la littérature (9); il est néanmoins possible d'évaluer celle-ci, d'après les énergies des atomes voisins dans le système périodique, à une valeur comprise entre 10 et 20 eV, ce qui coïnciderait avec les résultats expérimentaux (14,3 eV en pouvoir réflecteur).

En ce qui concerne les épaulements que nous avons observés, sur les courbes de pouvoir réflecteur de CaF_2 et BaF_2 et également sur les deux courbes d'absorption au voisinage des bords d'absorption respectifs, la cause doit être la même : l'absorption est due vraisemblablement à un défaut de l'ion F^- (nous avons d'ailleurs observé un épaulement semblable sur la courbe d'absorption de LiF).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) R. Tousey, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 1057.
(2) D. Fabre et J. Kieffer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2444.
(3) N. G. Gerasimova, M. K. Ivanova et S. A. Kulikov, *Fiz. Zbornik, Lwov*, 1958, p. 146.
(4) J. V. Stepanov, J. A. Sinioukova et E. G. Chernevskaya, *Opt. i Spektr. S. S. S. R.*, 4, 1958, p. 27.
(5) E. G. Chernevskaya, *Optics and Spectrosc.*, 11, 1961, p. 277.
(6) T. A. Chubb, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 362.
(7) A. Johannin-Gilles et B. Vodar, *Rev. Opt.*, 32, 1953, p. 39.
(8) A. Milgram et M. P. Givens, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1506.
(9) A. E. Sandstrom, *Handbuch der Physik*, 30, Berlin, 1957.

(Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Dakar, République du Sénégal.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résonance magnétique nucléaire des protons dans le cristal de l'acide phosphomolybdique*, $H_3PMo_{12}O_{40}29H_2O$. Note (*) de M. **Takéo Wada**, présentée par M. Jean Wyart.

Résonance magnétique nucléaire des protons (r. m. p.) appliquée sur les cristaux d'acide phosphomolybdique. A température ordinaire, le spectre de r. m. p. présente une raie fine avec quelque déplacement chimique. Les raies varient aussi avec la température. Nous pouvons en conclure l'existence de l'ion oxonium.

L'acide phosphomolybdique a une structure cubique à faces centrées, dans laquelle les groupes $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et H_n-$29H_2O^{3+}$ se disposent en un réseau de diamant, mais la structure du groupe H_3-$29H_2O^{3+}$ n'a pas encore été étudiée de façon satisfaisante [1]. Dans cet article nous étudierons donc le groupe H_3-$29H_2O^{3+}$ par la méthode r. m. p.

Nous avons choisi pour échantillons des monocristaux jaunes octaédrique ou des petits monocristaux (en poudre), sur lesquels on observe le clivage parfait {111}.

A la température ordinaire, le spectre de r. m. p. présente un singlet de raie fine dont le déplacement chimique se dirige vers un champ magnétique plus faible que celui de l'eau pure. Pour rendre compte de ce déplacement chimique de raie fine, nous avons d'abord supposé que chaque molécule d'eau se réoriente et diffuse très rapidement, et que les acides se dissolvent en oxonium dans les eaux mobiles de ce cristal. Nous attribuons ce phénomène à l'existence d'une sorte d'électrolyte dans le squelette cristallin H_3-$29H_2O^{3+}$ $PMo_{12}O_{40}^{3-}$. Donc un déplacement chimique pour H_4-$29H_2O^{4+}$ $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ est observé plus faiblement dans le champ magnétique que celui pour H_3-$29H_2O$ $PMo_{12}O_{40}$ (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

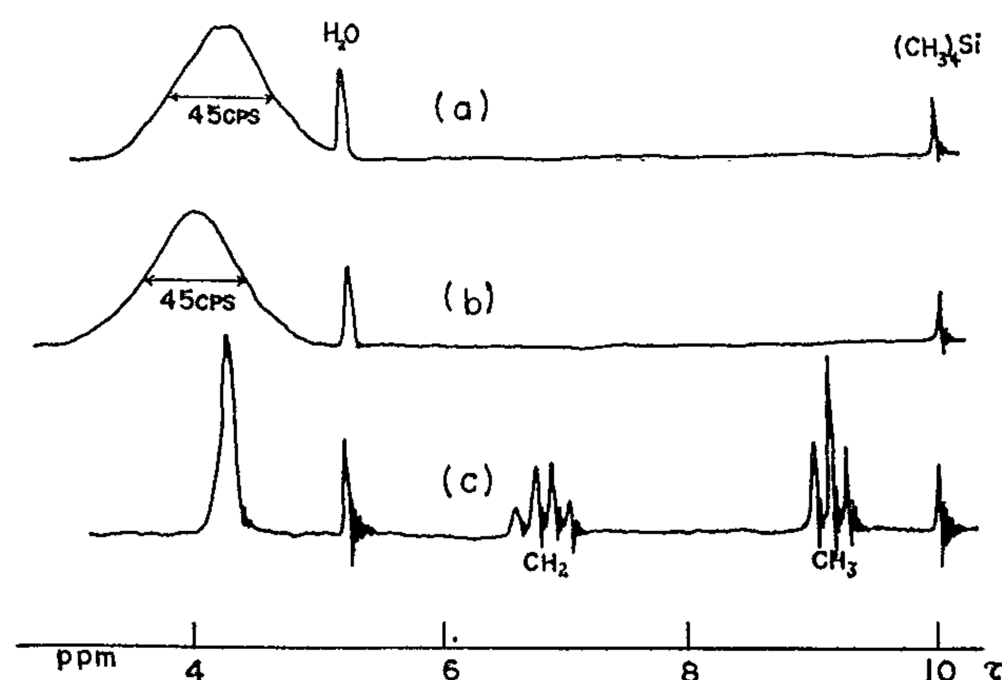


Fig. 1. — Les spectres des r. m. p. pour les acides hétéropoliques.
(*a*) $[(H_3O)_3\,26H_2O][PMo_{12}O_{40}]$;
(*b*) $[(H_3O)_4\,26H_2O][SiMo_{12}O_{40}]$;
(*c*) Le composé d'éther de $[(H_3O)_3\,26H_2O][PMo_{12}O_{40}]$.

Les spectres du composé d'éther montrent le même déplacement que celui des échantillons solides ([2]) (*fig.* 1 *c*).

En ce qui concerne la raie à basse température, la raie pour le sel strontique de phosphomolybdate a une ressemblance très remarquable avec celle des zéolithes indiquée par la courbe pointillée. La largeur du maximum et le second moment sont sensiblement les mêmes : 12,5 et 26,5 gauss², respectivement. L'acide phosphomolybdique a même largeur de raie que le sel strontique, mais le second moment de raie pour l'acide phosphomolybdique (30,0 gauss²) est plus grand que celui pour le sel strontique (26,5 gauss²). Cette différence du second moment, entre ces deux cristaux, dépend de l'existence de l'ion oxonium. En effet, la raie du système de trois protons, correspondants de $(H_3O)^+$, se démontre au moyen d'une comparaison entre les deux raies de l'acide phosphomolybdique et du sel strontique. Par ailleurs l'existence de $(H_3O)^+$ dans l'acide phosphomolybdique est confirmée par l'absorption d'infrarouge en 1 730 cm⁻¹ (*fig.* 2) et par le déplacement chimique de r. m. p. à la température ordinaire.

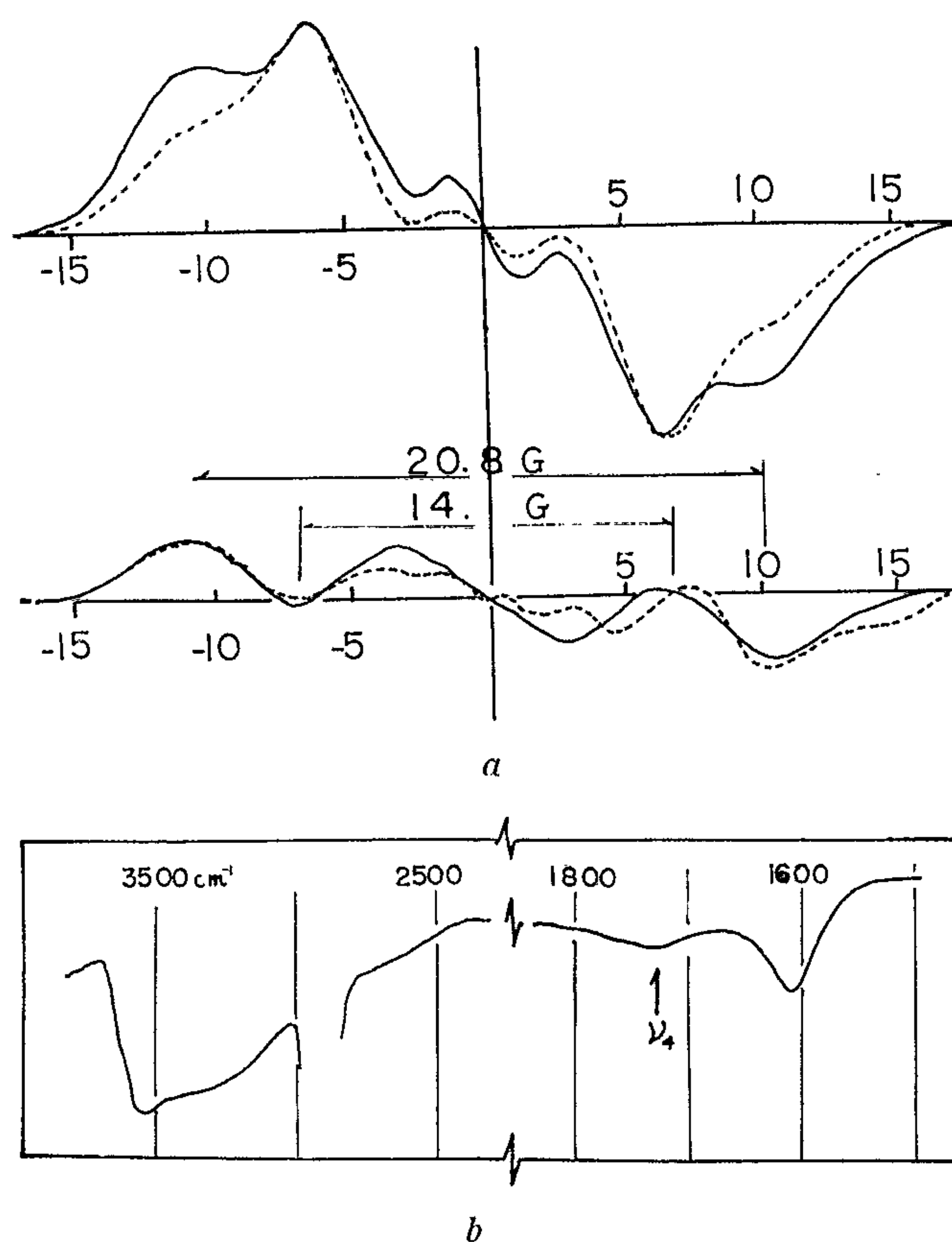


Fig. 2. — Les confirmations de l'existence de $(H_3O)^+$.
(*a*) La comparaison entre les deux raies : $H_3PMo_{12}O_{40}.29H_2O$ et $Sr_{1.5}PMo_{12}O_{40}.28H_2O$;
(*b*) L'absorption d'infrarouge.

Comme l'eau dans les zéolites : chabasie et tamis moléculaires synthétiques type A et X que nous avons examinés, la courbe des largeurs de raies en fonction de la température fait apparaître un seul palier aux

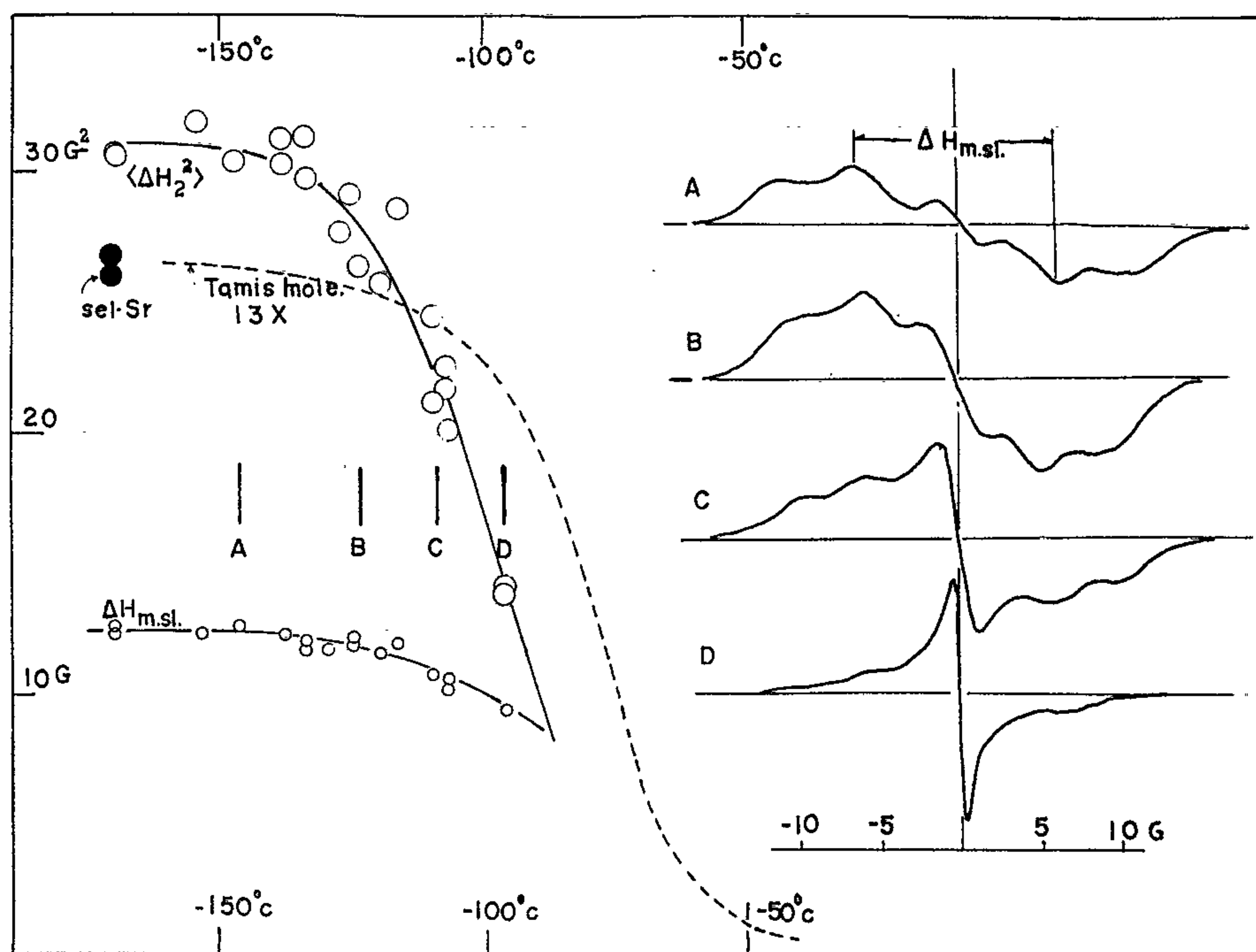


Fig. 3. — La courbe des largeurs de raies et des seconds moments en fonction de la température.
L'angle de l'axe [100] avec H_0 →.

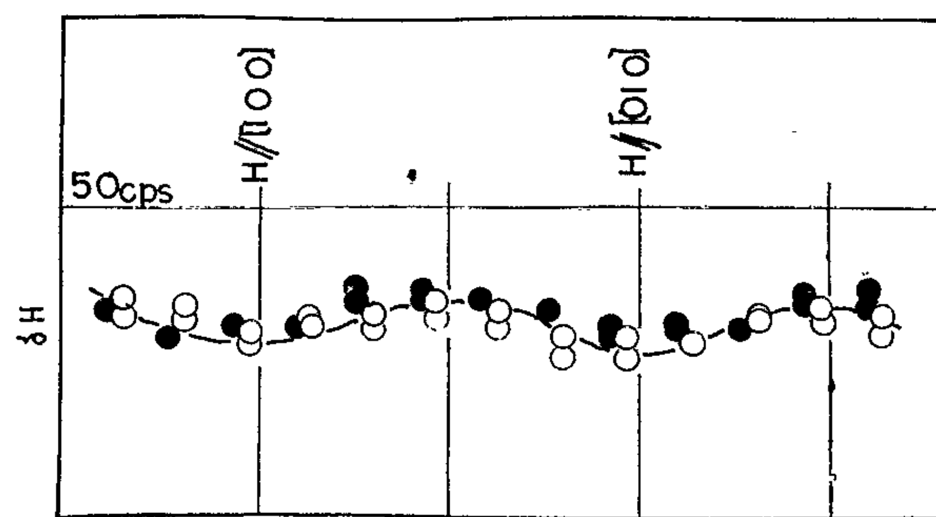


Fig. 4. — δH, en fonction de l'angle l'axe [100] ou [010] avec le champ magnétique.

environs de —130°C (*fig.* 3) (3), (4), (5). Une fois sortie de ce palier, l'évolution de la largeur de raie obéit à la formule de Kobo-Tomita et le temps de corrélation des protons peut être représenté par la loi d'Arrhenius : $\tau_c \doteq \tau_0 \exp(E/kT)$ avec $E = 3 \sim 4$ cal/mol dans l'intervalle — 90 ∼ — 130°C. Ce phénomène, soudaine évolution du second moment, est aussi observé par r. m. p.

sur les zéolites. On pourrait donc supposer qu'il s'agit là d'une diffusion du mouvement et d'une réorientation rapide des molécules d'eau.

Nous avons aussi appliqué ladite méthode r. m. p. aux études du monocristal. Dans tous les cas, on observe trois fines raies de même forme et de même largeur, qui dépendent de l'orientation du cristal, mais la séparation des raies ne dépend pas de la force du champ magnétique appliqué. Lorsqu'on fait tourner le cristal autour de son axe [001], qui reste perpendiculaire à H_0, les trois raies ne se distinguent pas, et δH (largeur de demi-hauteur) dépend de l'angle de l'axe [100] ou [010] avec le champ magnétique (*fig.* 4).

Avec l'orientation [110], les trois raies se séparent : ces deux raies extérieures sont bien représentées par la formule

$$H = 15(3\cos^2\theta - 1)\ \mathrm{c/s},$$

où θ est l'angle de l'axe [101] avec H_0, et la troisième raie, qui apparaît entre les deux autre raies, est aussi dépendante de θ. Pour expliquer cette structure fine, c'est-à-dire l'existence des trois raies de même largeur et de même hauteur, il faudrait admettre que l'orientation prise par chaque molécule d'eau n'est pas nulle à cause de l'influence du champ électronique des réseaux $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ sur le mouvement moléculaire de l'eau ou de l'ion oxonium.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) J. W. Illingworth et A. J. Bradley, *Proc. Roy. Soc.*, 157 A, 1936, p. 113.
([2]) H. S. Gutowsky et A. Saïka, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688.
([3]) R. Kiriyama, H. Kiriyama et T. Wada, Travaux non publiés.
([4]) P. Ducros, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 85.
([5]) R. Kubo et K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 888.

(*Institut de Recherches scientifiques et industrielles de la Faculté des Sciences d'Osaka.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la résonance des protons dans une série de charbons.* Note (*) de MM. **Henri Benoit** et **Jacques Conard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié de façon détaillée les signaux de résonance nucléaire (R.M.N.) donnés par les protons qui se trouvent dans des charbons naturels de Faulquemont pyrolysés à différentes températures.

La raie des protons des charbons pyrolysés aux températures les plus élevées, présente une composante étroite en plus de la raie large normale. Nous avons mis en évidence dans les charbons dégazés une influence sur la largeur de la raie large, de la température de pyrolyse et du champ magnétique directeur.

1. *Préparation de l'échantillon.* — Les charbons de Faulquemont [1] avaient été réduits en poudre et pyrolysés à des températures variant de $t_0 = 300$ à 650°C puis laissés à l'air. Pour notre étude, ces échantillons sont dégazés par un chauffage à 160°C accompagné d'un pompage sous vide primaire. Cette opération se poursuit plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-2} torr stable après arrêt du pompage. La qualité du vide est vérifiée, après les mesures de R. M. N., par une décharge haute fréquence induite à travers la paroi de verre du tube porte-échantillon. Le grand nombre de mesures magnétiques [(2) à (3)] déjà effectuées sur cette famille de charbons nous les a fait préférer à d'autres de structure chimique initiale pourtant mieux connue (charbons de sucre, etc.).

2. *Description des mesures.* — Ces mesures ont été faites à température ambiante aux fréquences de 4, 16 et 56,4 MHz dans des spectromètres à résonance nucléaire à bobines croisées. A 56,4 MHz une étude a été faite par détection synchrone de la porteuse et donnait la raie d'absorption. Puis aux trois fréquences, un balayage étroit à 90 Hz, d'amplitude 0,1 gauss, a été utilisé pour moduler la raie donnant ainsi la dérivée de l'absorption. Un rapport signal/bruit (de 20 à 100) suffisant pour des mesures précises

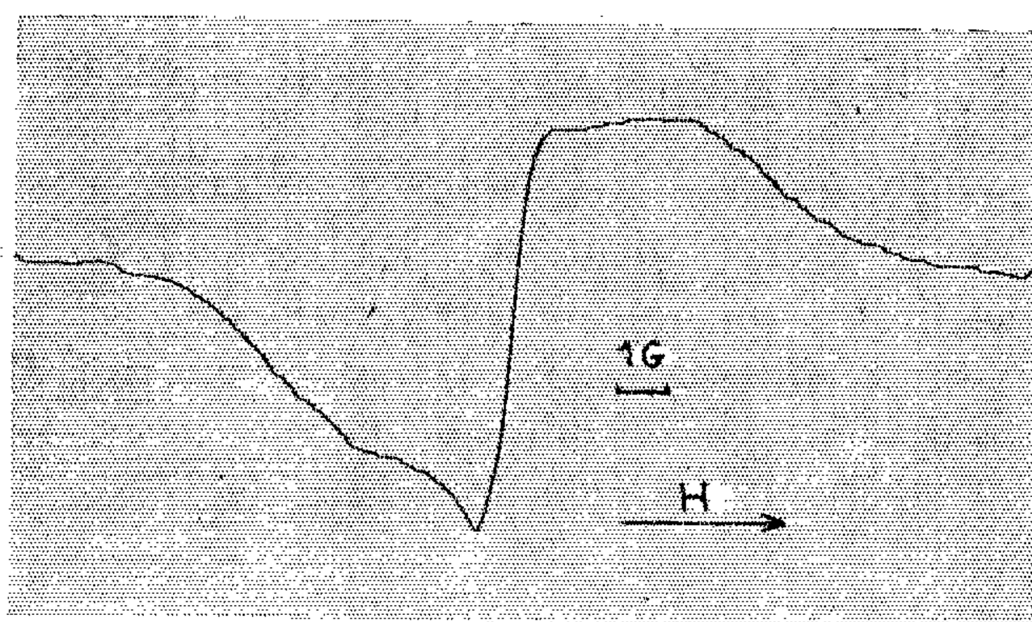


Fig. 1. — Signal de R. M. N. à 16 MHz du Faulquemont pyrolysé à 650°C et dégazé. Dérivée de l'absorption à faible puissance.

de largeur a été obtenu par l'utilisation d'une grande constante de temps après la détection synchrone et d'un balayage lent en 30 mn. Pour les mesures à 4 et 16 MHz, le balayage lent en champ a été étalonné en déplaçant d'une quantité connue la fréquence de l'oscillateur et en observant une raie étroite. Pour les mesures à 56,4 MHz, on a enregistré le spectre d'une raie étroite obtenu avec une onde modulée en amplitude. Nous avons obtenu une précision de ± 0,3 gauss sur les mesures de largeur.

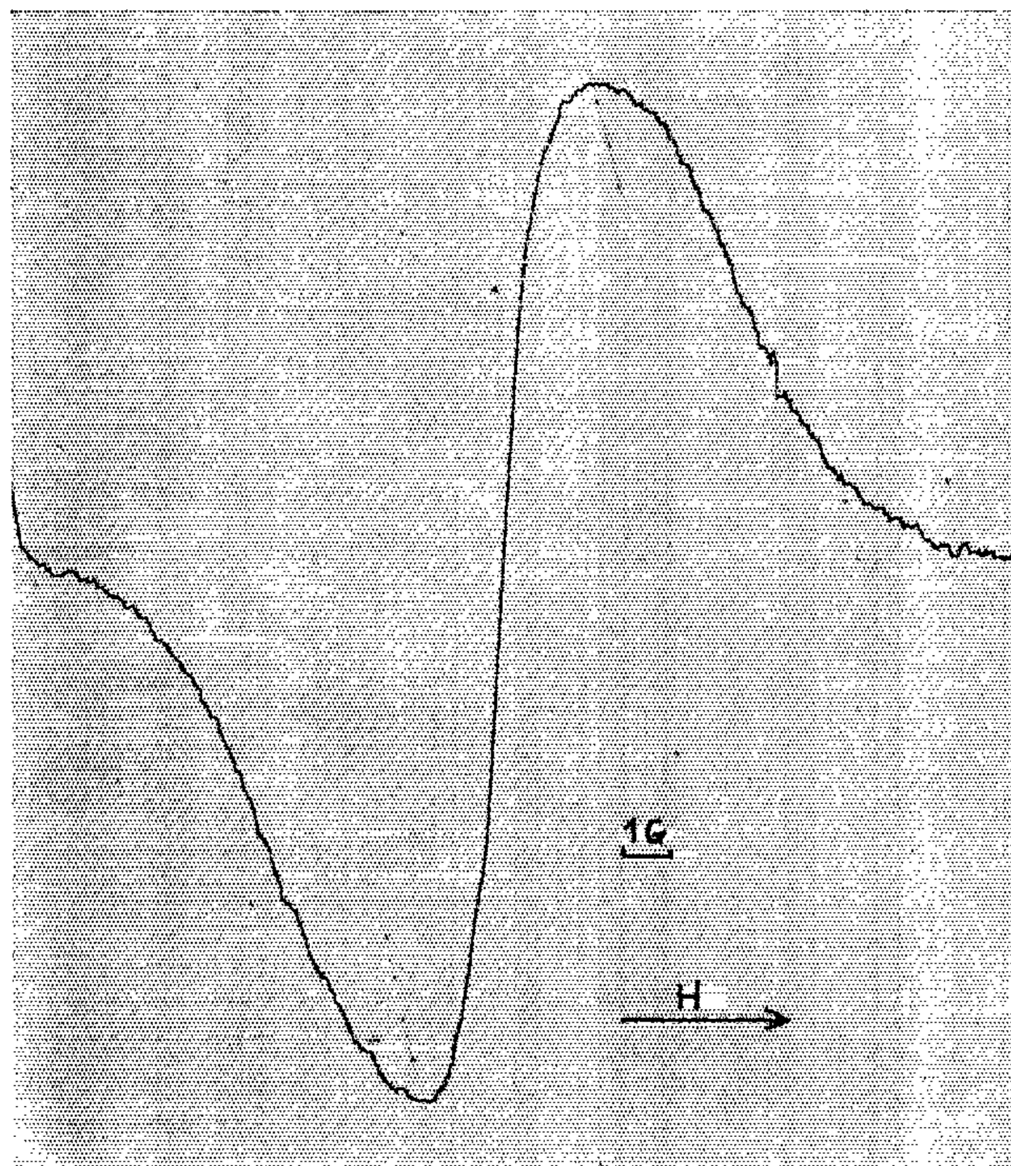


Fig. 2. — Même échantillon, mêmes conditions, mais champ H. F. quatre fois plus intense. La raie étroite, très saturée, n'est presque plus visible.

3. *Forme et structure de la raie.* — La forme triangulaire de la raie signalée par Becherer ([3]) a bien été observée. L'étude des dérivées d'absorption a montré que :

a. cette forme ne s'observe que dans les charbons de $t_0 > 400$°C. Elle est due à la superposition d'une raie large (variant de 3 à 7 gauss) et d'une raie étroite (environ 1 gauss) (*fig.* 1). Dans les cas les plus favorables cette composante a même amplitude que la raie large. Le centre de la raie large est très légèrement décalé du centre de la raie étroite vers les champs élevés ([7]);

b. la composante étroite disparaît très lentement si l'on prolonge le dégazage pendant des temps très longs (plusieurs jours). Elle réapparaît si l'on place le charbon en atmosphère d'hydrogène;

c. en augmentant l'amplitude du champ radiofréquence H_1, la raie étroite se sature beaucoup plus rapidement que la raie large. Ceci a permis, en opérant avec un champ H_1 bien choisi, de saturer la raie étroite, d'observer la raie large sans déformation et de faire des mesures de largeur correctes (*fig.* 2);

d. la raie large est de forme lorentzienne. Nous avons mesuré les largeurs au maximum de pente, c'est-à-dire entre pics de la dérivée d'absorption.

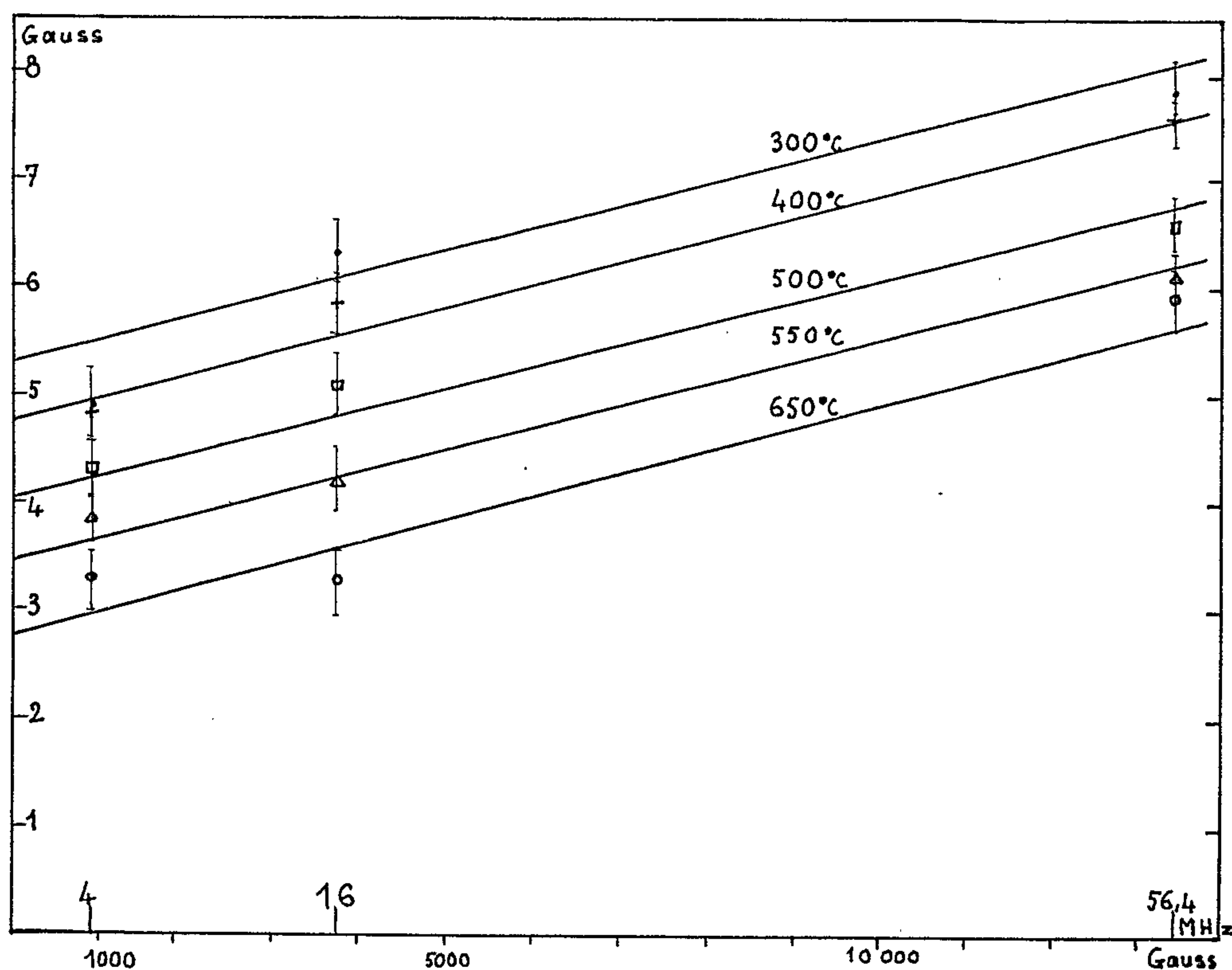


Fig. 3. — Largeur de la raie large en fonction du champ directeur pour diverses températures de pyrolyse.

4. *Influence du champ magnétique directeur.* — La courbe des largeurs mesurées en fonction du champ directeur montre que l'élargissement est proportionnel au champ directeur avec une pente de 1,75 gauss/10 000 gauss (*fig.* 3).

A 940 gauss toutefois il semble que la raie du charbon à $t_0 = 300^\circ C$ soit moins large que celle prévue par cette loi. Les mesures ont été reprises de nombreuses fois et ont toujours confirmé ce résultat. L'écart ne semble pas pouvoir rentrer dans l'imprécision des mesures de largeur, soit $\pm$ 0,3 gauss.

5. *Influence de la température de pyrolyse.* — La largeur de raie diminue lorsque la température de pyrolyse augmente. Deux paramètres variant

avec la température de pyrolyse semblent plus spécialement significatifs : la concentration en spins électroniques [e] et la concentration en spins nucléaires des protons [H]. Il n'est malheureusement pas possible de faire varier séparément ces deux paramètres dans ce domaine de température, ce qui nuit à l'interprétation du phénomène. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	Température (°C).						
	300.	400.	450.	500.	550.	600.	650.
[e] [$\times 10^{18}$ spins/g (²)]........	2	9,8	19	34	54	72	75
[H] [$\times 10^{22}$ spins/g (²)].......	3,3	3,1	2,7	2,3	2,2	1,9	1,7
Largeur (gauss à 16 MHz).....	6,3	5,8	5,1	5,1	4,2	3,7	3,3

6. *Conclusions.* — Nous avons mis en évidence dans ces charbons l'existence de deux sortes de protons. L'une d'entre elles donne naissance à une raie large. L'élargissement de cette raie, due au champ directeur, peut facilement se justifier par une anisotropie provoquée par le diamagnétisme des cycles aromatiques présents dans les charbons. L'effet observé résulte alors d'une moyenne sur l'orientation dans le champ directeur de la poudre de charbon et d'une distribution suivant les divers types de groupes chimiques qui constituent le charbon. La variation de largeur liée à la température de pyrolyse ne peut s'expliquer par un simple élargissement dipolaire proton-proton. La forme lorentzienne et la présence d'électrons très délocalisés et couplés par interaction d'échange font plutôt penser à une influence des électrons suivant la théorie proposée par Timerov et Valiev (⁶). Des expériences sont en cours pour préciser ce point ainsi que l'origine de la raie étroite.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) Ces charbons proviennent du Laboratoire de M. J. Uebersfeld.
(²) E. Erb, *Thèse*, Paris, 1961.
(³) H. Becherer, *C. R. Colloque Ampère*, Pise, 1960, p. 402.
(⁴) J. G. Théobald, *Thèse*, Faculté de Besançon, nº 9, 1962.
(⁵) J. Conard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4160.
(⁶) R. Kh. Timerov et K. A. Valiev, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 1116.
(⁷) J. J. Krebs, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 326.

(Institut d'Électronique
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les forces d'étalement sur l'eau des produits du pétrole et leur neutralisation par les huiles grasses.* Note (*) de M. **René Sigwalt**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étalement sur l'eau des produits du pétrole a été déterminé comparativement avec l'étalement des huiles grasses. Le film moléculaire formé par ces dernières est capable d'arrêter et de repousser les étalements des produits du pétrole d'épaisseurs infiniment plus grandes. Cette propriété des huiles grasses peut être employée pour combattre les risques de pollution de l'eau et les dangers de feu que présentent les répandages accidentels des produits pétroliers sur l'eau.

La propriété des huiles grasses de s'étaler sur l'eau avec formation d'un film résistant très mince est utilisée depuis l'antiquité par les marins pour calmer les flots de la mer. Elle a été étudiée par de nombreux chercheurs et leurs travaux montrent qu'elle est due à la constitution chimique et structurale de ces huiles et plus exactement à leurs centres actifs qui suivant leur nature possèdent une affinité plus ou moins grande pour l'eau et commandent ainsi l'orientation des molécules et leur étalement.

Les centres actifs des huiles grasses sont dans l'ordre d'activité décroissante : les fonctions carboxyle, oxhydrile, la double liaison et le groupe carboxyle combiné à un oxhydrile de la glycérine. Pour une même huile la vitesse d'étalement décroît d'autre part avec la température opératoire, autrement dit avec la diminution de l'agitation thermique ou avec l'augmentation de la viscosité. P. Woog [1] donne comme équation pour l'activité des huiles :

$$\text{Activité} = \frac{\text{liaisons multiples} + \text{COOH libres par molécule}}{\text{viscosité}}$$

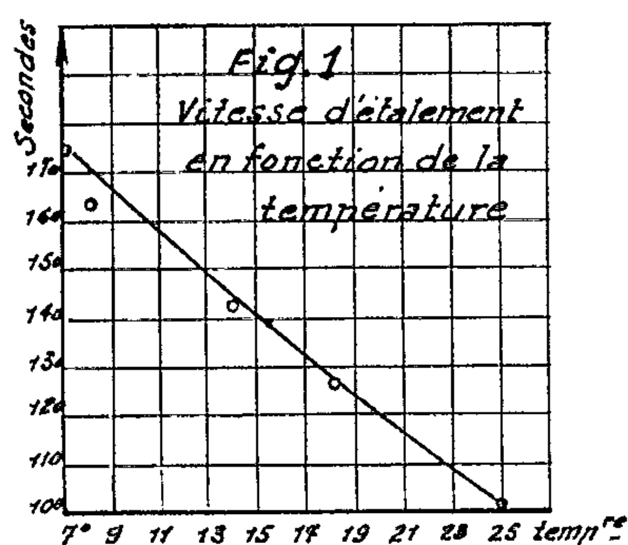
alors que d'après R. Morlock [2] la viscosité des liquides polaires n'influe que peu la vitesse d'étalement. Le graphique (*fig.* 1) donne les résultats de nos mesures de la variation de la vitesse d'étalement (temps nécessaire pour parcourir le canal expérimental long de 9,50 m) d'une huile grasse activée en fonction de la température. Elle est sensible.

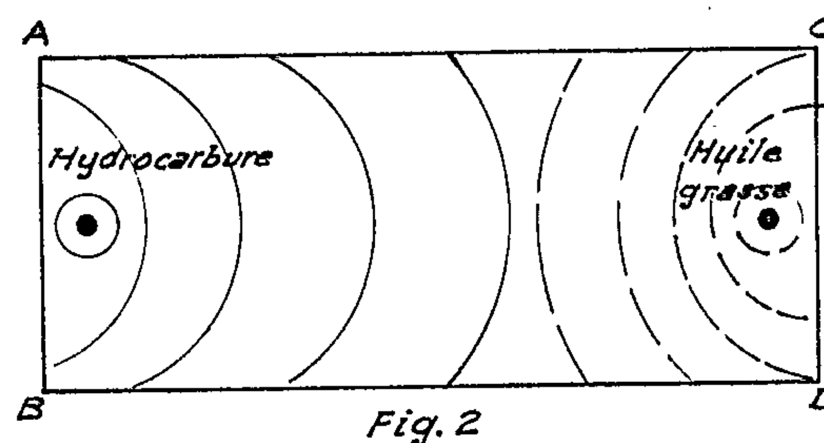
La tendance à l'étalement des produits liquides du pétrole est généralement moins forte et elle est due principalement aux doubles liaisons présentes dans leurs constituants. Comme ces dernières sont éliminées par le raffinage, il s'ensuit que plus les produits sont raffinés, moins ils posséderont des centres actifs et moins ils s'étaleront. Ainsi donc les essences, les lampants, les gas-oils et les huiles ayant subi un raffinage normal s'étalent plus ou moins vigoureusement suivant leur nature structurale et leur degré de raffinage alors que par exemple les huiles blanches, surraffinées, ne s'étalent point.

Pour les produits légers et plus particulièrement pour les essences la force d'étalement d'origine structurale se trouve renforcée par leurs caractéristiques relativement basses de viscosité et de poids spécifique.

Vu les forces d'étalement comparativement faibles des produits pétroliers, il nous a paru intéressant d'examiner s'il ne serait pas possible d'empêcher leur étalement en leur opposant les forces d'étalement exceptionnellement élevées de ces huiles grasses particulièrement actives qu'on appelle « huiles de filage ».

L'huile employée dans nos essais est de l'huile de thon activée par la libération partielle des acides gras par saponification incomplète contrôlée et décomposition des savons gras par l'acide chlorhydrique. Le mélange huile non saponifiée — acides gras libérés est séparé des eaux acides par





décantation puis refroidi et filtré à — 10° pour l'élimination des constituants cristallisant au-dessus de cette température. Le taux des acides gras libres dans le mélange final doit être de 50 à 55 % ([3]).

Nous avons ainsi procédé à l'essai suivant : on verse 2 ml d'essence auto à l'extrémité AB d'une cuve rectangulaire de 30 × 20 cm (*fig.* 2) remplie d'eau. Quand l'étalement atteint la moitié de la surface de l'eau on dépose à l'extrémité CD une goutte d'huile de filage. Celle-ci s'étale à son tour, rencontre la nappe d'essence, l'arrête et la refoule vers son point de départ en la rassemblant en une petite nappe épaisse.

Dans d'autres expériences dans lesquelles nous avons remplacé l'essence par du lampant ou du gas-oil les phénomènes observés sont tout à fait semblables.

Après ces essais d'orientation, nous avons cherché à mesurer les forces d'étalement en opérant de la façon suivante : on dépose à la surface de l'eau remplissant une cuve de 46 × 40 cm, surface 1840 cm², une gouttelette de poids connu (6,5 mg) d'huile de filage. La gouttelette s'étale avec une vitesse quasi explosive sur toute la surface de la cuve en formant un film dont l'épaisseur calculée est de 0,04 μ. Si en un point de ce film on dépose doucement 2 ml de gas-oil celui-ci ne s'étale pas mais forme une lentille de 3,5 ml de diamètre soit 10 cm² de surface et 2 mm d'épaisseur moyenne.

Une expérience à plus grande échelle a conduit approximativement à la même épaisseur pour la nappe d'environ 0,250 m² de surface formée par 500 ml d'essence versée au centre d'un film d'huile de filage. Le phénomène est comparable à celui qu'on observe quand on dépose une goutte d'huile minérale sur une surface métallique dont on a neutralisé les forces d'attraction par un « épilamen » d'acide stéarique ([1]).

Nous avons déterminé comparativement par cette méthode la force d'étalement de différents produits pétroliers en déposant sur le film moléculaire d'une même huile grasse obtenu toujours dans les mêmes



Fig. 3.

conditions, 2 ml de produit et en mesurant le diamètre de la lentille formée. Voici les diamètres mesurés : 5 cm pour le gas-oil, 10 cm pour le lampant et 11 cm pour l'essence.

Les trois produits se classent dans le même ordre dans un essai d'étalement dynamique par lequel on les oppose successivement l'un à l'autre : on saupoudre de talc le milieu de la cuve remplie d'eau et l'on y dépose simultanément à l'une des extrémités une goutte de l'un des produits et à l'autre une goutte du deuxième ou troisième produit. Le talc, refoulé ensemble avec le produit qui possède la force d'étalement la plus faible, met très facilement en évidence le classement des produits entre eux. Bien entendu leurs étalements sont tous refoulés par l'huile de filage qui possède une force d'étalement notablement supérieure.

Nous avons ensuite procédé à des essais à plus grande échelle : bassin rectangulaire de 10 m² et jusqu'à 140 m² ([3]) avec des étalements de 2 à 40 l d'essence ou de lampant par essai et de 2 à 40 ml d'huile de filage,

les conditions opératoires étant généralement les suivantes : à l'extrémité AB (*fig.* 2) du bassin on verse l'hydrocarbure qu'on laisse s'étaler jusqu'aux 3/4 de la longueur du bassin. Puis on verse à l'extrémité opposée CD l'huile de filage (1 ml par litre d'hydrocarbure). Celle-ci s'étale et rencontre la nappe de l'hydrocarbure qu'elle refoule vers son point de départ en la rassemblant en une nappe relativement épaisse (de l'ordre de 1 mm).

Finalement c'est à des étalements en feu, d'essence ou de pétrole brut, que nous avons opposé les huiles de filage : on verse 5 à 20 l du produit pétrolier à l'extrémité AB d'une cuve de $8 \times 2{,}30$ m remplie d'eau (*fig.* 2) et les laisse s'étaler jusqu'à 6 m de cette extrémité. A ce moment on verse à l'extrémité opposée CD l'huile de filage, puis après un instant on met le feu. Tout comme dans les expériences sans mise à feu, le film de l'huile de filage, qui est pourtant miscible à ces produits et combustible, arrête l'étalement enflammé et le refoule vers le côté opposé où le produit finit de se consumer. Sans l'opposition de l'huile de filage par contre l'étalement en feu envahit toute la surface de la cuve. La photographie n° 3 montre un étalement d'essence enflammée en cours de refoulement.

Les essais en plein air ont attiré l'attention sur l'action du vent. Ils ont en effet montré que l'huile de filage (dont le film s'ancre à la surface de l'eau) n'a plus la force de refouler les nappes d'hydrocarbures quand la force d'étalement de celles-ci se trouve augmentée par celle d'un vent assez fort et ne peut même pas s'étaler contre le vent seul si ce dernier dépasse une certaine vitesse (1 à 2 m/s environ). Malgré ces restrictions, les possibilités d'application pratique des phénomènes décrits sont nombreuses. Nous citons entre autres : lutte contre les dangers de feu et de pollution de l'eau des déversements accidentels d'hydrocarbures à l'intérieur des ports et des bassins, défense de l'entrée des ports, des canaux, des bassins contre l'envahissement par des répandages accidentels, utilisation dans la protection de forages sous-marins en cas de jaillissements éruptifs, protection de bateaux, barrage contre des nappes d'hydrocarbures en feu, etc.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) P. Woog, *Contribution à l'étude du graissage*, Paris, 1926, p. 87.

(2) R. Morlock, *Recherches sur les champs de forces superficiels et l'étalement des liquides* (Thèse, Marseille, 1947).

(3) E. Barrillon et P. Woog, *Ann. Off. Nat. Combustibles liquides*, n° 2, 1938, p. 274.

(4) P. Woog, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 772.

(5) L'eau utilisée dans ces essais est l'eau de rivière (Seine ou canal de Tancarville). Les résultats obtenus n'ont donc pas de valeur absolue mais uniquement une valeur comparative.

(*Compagnie Française de Raffinage,*
Direction Recherches, Procédés et Pétrochimie,
22, rue Boileau, Paris, 16e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des coefficients de self-diffusion des constituants (ions et solvant) de solutions salines entre de larges limites de concentrations.* Note (*) de MM. **Jean Salvinien** et **Bernard Brun**, transmise par M. Georges Champetier.

La self-diffusion est l'un des rares phénomènes fondamentaux qui ne fasse intervenir aucune force perturbatrice. Elle se produit dans un milieu thermodynamiquement en équilibre. Il est donc naturel de rechercher des relations entre le coefficient de self-diffusion D et des grandeurs très importantes mais dont la mesure entraîne des perturbations du milieu, telles que la conductivité et la viscosité.

Les mesures ont été faites à 25°C et sous la pression atmosphérique, sur des solutions aqueuses de LiCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$ dont la concentration variait entre 0,1 M et la saturation.

La méthode employée est celle du tube capillaire [(1), (2)] en comptage semi-continu, méthode qui permet de faire de bonnes mesures absolues quand les solutions ne sont pas trop étendues. Les radioéléments utilisés comme indicateurs sont ^{36}Cl, ^{22}Na, ^{45}Ca et ^{3}H. Dans le cas le plus défavorable (eau tritiée), on obtient encore une précision qui est de l'ordre de 1/100.

Les résultats sont mis en évidence sur les courbes ci-après. En abscisses sont portées les racines carrées des concentrations molaires, en ordonnées les coefficients de self-diffusion. Les remarques suivantes s'imposent :

1° Les courbes de self-diffusion de l'eau et de l'anion restent sensiblement parallèles dans un large domaine des concentrations tandis que la courbe du cation est toujours nettement aberrante.

2° Au voisinage de la saturation, les courbes de l'anion et du cation se rapprochent. Pour le chlorure de calcium elles se rejoignent. Par contre,

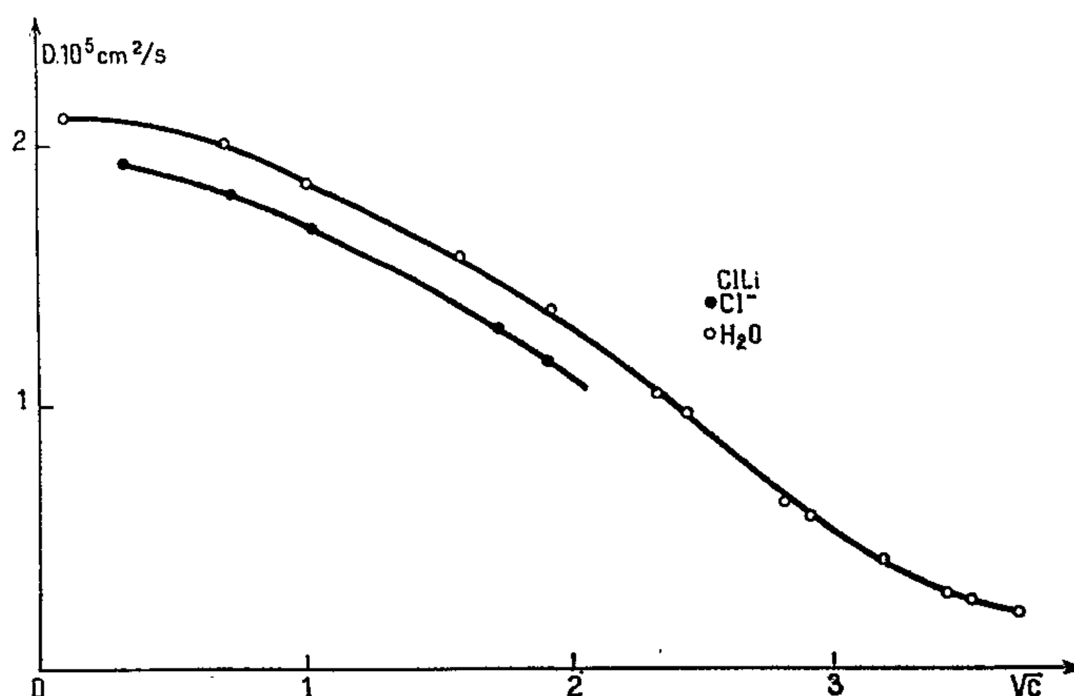


Fig. 1.

la courbe de l'eau subit un relèvement inattendu qu'on a retrouvé à diverses températures.

Nous avons fait le produit $P = D\,(\eta/\eta_0)$ du coefficient de self-diffusion par le coefficient de viscosité relative pris dans les tables de constantes ou mesuré par nous-mêmes lorsqu'il n'était pas déjà connu pour la concentration étudiée. Ce produit reste *remarquablement constant* pour l'ion chlore dans tout le domaine des concentrations. Il varie légèrement lorsque le cation accompagnateur change de nature et surtout de valence. $P_{Cl^-} = 1{,}94$ pour LiCl et NaCl à 25° et $P_{Cl^-} = 2{,}06$ pour $CaCl_2$ à 25°.

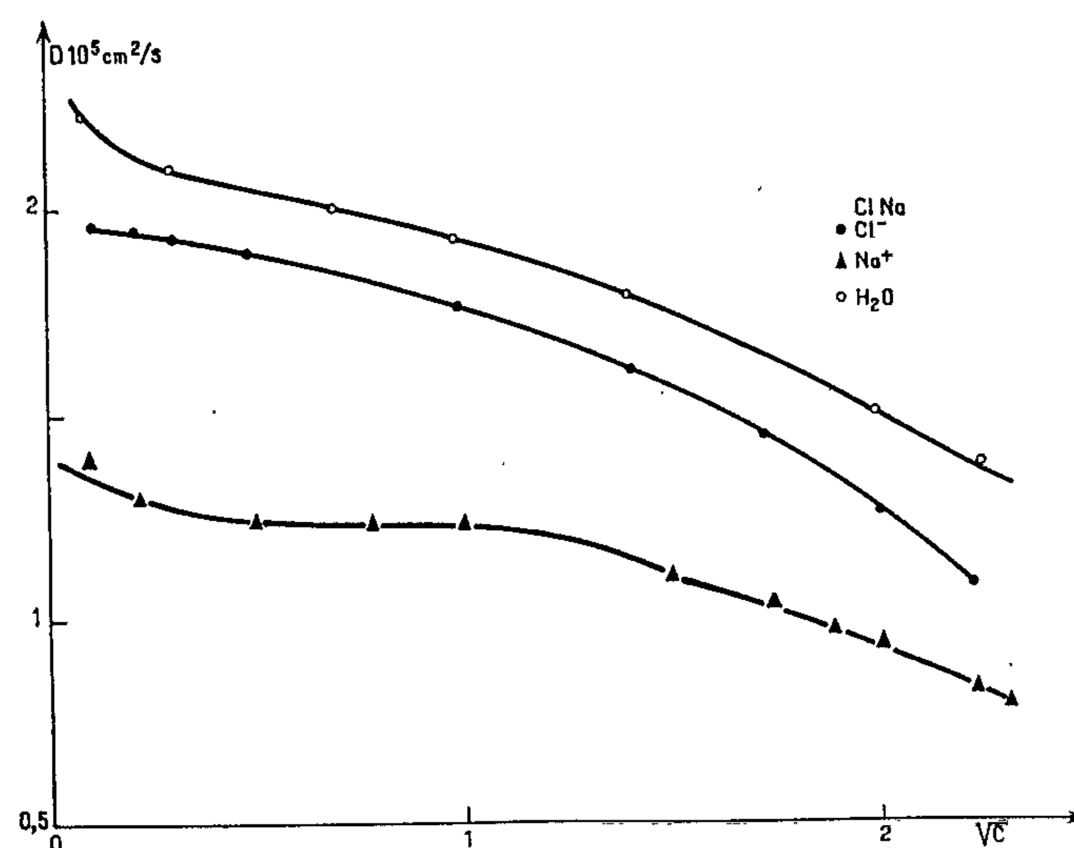


Fig. 2.

Le tableau numérique donne une idée de la constance de P_{Cl^-} pour les deux derniers sels. Mills et Wang [(3), (4)] avaient déjà trouvé un résultat analogue dans le cas des iodures pour I^-. Par contre, le produit P augmente nettement pour les cations. En ce qui concerne l'eau, il reste sensiblement constant dans un grand domaine, puis augmente lorsqu'on atteint des concentrations de l'ordre de 2 M.

C(M/l).	$P_{Cl^-(NaCl)}$.	$P_{Cl^-(CaCl_2)}$.	(CM/l).	$P_{Cl^-(NaCl)}$.	$P_{Cl^-(CaCl_2)}$.
0,1........	1,95	2,01	2,5........	1,94	2,05
0,5........	1,94	2,06	3..........	1,94	2,10
1..........	1,94	2,02	3,5........	1,95	2,01
1,5........	1,96	2,00	4..........	1,95	2,06
2..........	1,95	2,04	4,5........	–	2,06

La constance exceptionnelle du produit P pour Cl^- suggère des hypothèses que nous présentons avec beaucoup de prudence.

1° Dans le cas de la self-diffusion, le coefficient de viscosité mesuré macroscopiquement renferme l'essentiel des facteurs qui réduisent le déplacement quadratique moyen des particules en mouvement. Autrement

dit, pour une entité cinétique *invariable* donnée, le coefficient de self-diffusion est inversement proportionnel au coefficient de viscosité.

2° Cette première hypothèse entraîne la seconde : l'ion chlore a une hydratation faible et constante à travers tout le domaine des concen-

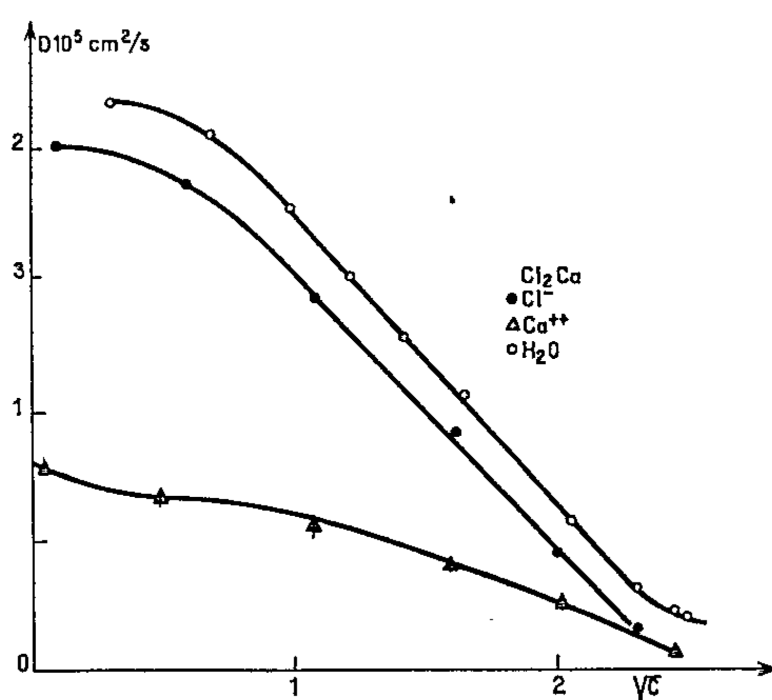


Fig. 3.

trations. Il n'est pas absurde *a priori* d'envisager l'établissement d'une liaison H entre cet ion et l'eau.

3° Le nombre d'hydratation des cations diminue quand la concentration augmente.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) Berne et Berggren, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1960, p. 428.
(2) Mills, *Rev. Pur. et App. Chem. Australia*, 11, 1961, p. 78.
(3) Mills et Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5696.
(4) Wang et Polestra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1584.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Temps d'induction et phénomène d'adsorption au cours de la précristallisation des solutions aqueuses sursaturées de saccharose.* Note (*) de M. **Nicolas Tikhomiroff**, transmise par M. Georges Champetier.

Au cours de notre étude [1] relative à la viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose, nous avons mis en évidence l'existence sur les courbes de viscosité d'un point anguleux B.

A la suite de l'étude mathématique de la courbe décrite par ce point nous nous proposons de définir comme temps d'induction, le temps (T) nécessaire à la solution pour atteindre ce point B.

Étude mathématique de la courbe décrite par le point B. — Nous rappelons que les coordonnées du point B dans un ensemble d'axes ayant pour ordonnées la viscosité et pour abscisses le temps pendant lequel la solution évolue dépendent uniquement de la concentration de cette solution, la température restant constante.

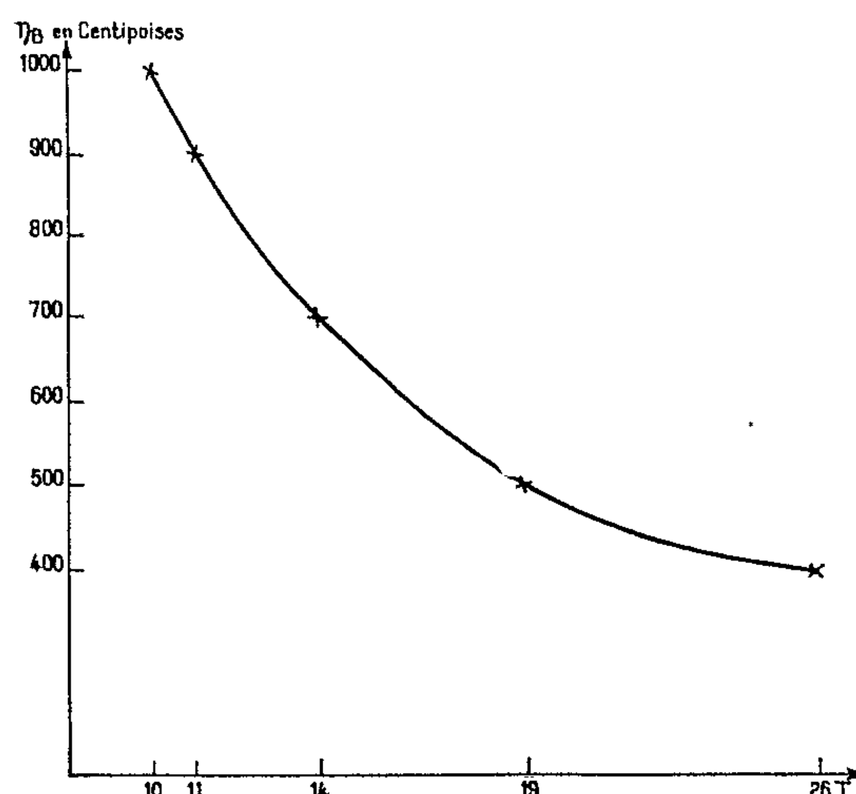


Fig. 1. — Courbe des viscosités au point B, pour différentes sursaturations des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction du temps d'induction.

Si nous traçons les points B correspondant à des solutions de différente concentration, nous constatons que ces points se placent sur la courbe indiquée sur la figure 1.

L'étude mathématique de cette courbe se fait en calculant les logarithmes des viscosités et du temps et en traçant la courbe $\log \eta_B = f(\log T)$.

La courbe, comme l'indique la figure 2, est une droite dont l'équation générale s'écrit :

$$Y = \alpha x + b, \qquad \text{avec} \quad Y = \log \eta_B \quad \text{et} \quad x = \log T.$$

Nous pouvons donc écrire :

(1) $$\log \eta_B = \alpha \log T + b$$

ou encore

(2) $$\log \eta_B = \alpha \log T + \log \beta,$$

d'où

(3) $$\eta_B = \beta T^{\alpha}.$$

La viscosité du point B est donc une fonction exponentielle du temps au bout duquel ce point apparaît, suivant la concentration des solutions.

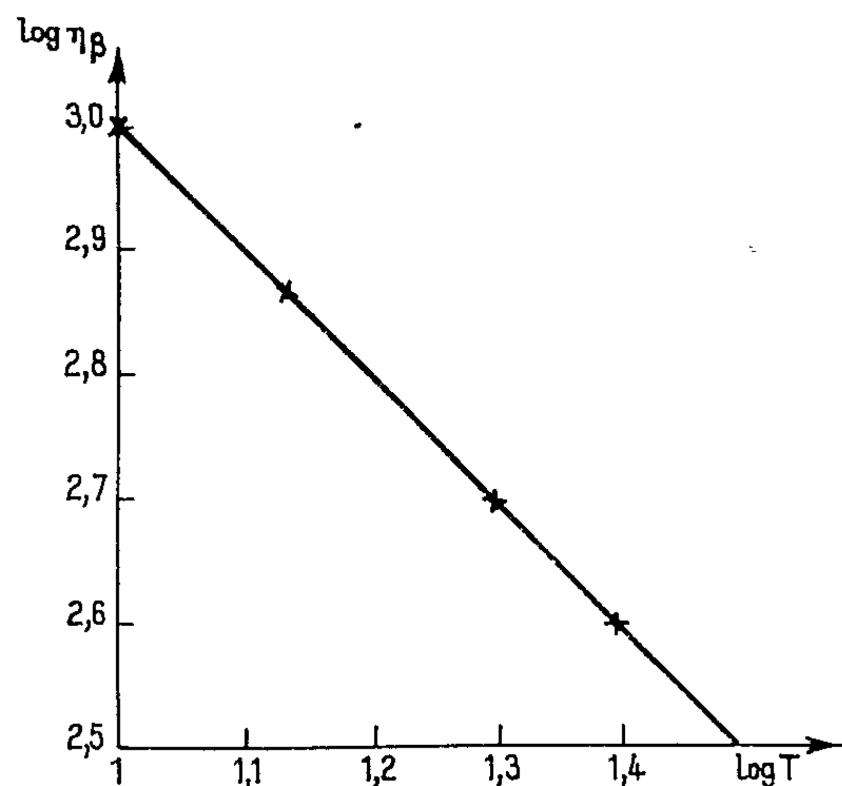


Fig. 2.

Dans le cas particulier de nos expériences $b = 4$ et $\alpha = -1$, d'où $\beta = 10\,000$ et l'équation (3) devient

(4) $$\eta_B = 10\,000\, T^{-1} = \frac{10\,000}{T}.$$

Dans ce cas particulier la courbe $\eta_B = f(T)$ est une hyperbole ou plus exactement une partie d'hyperbole, car les résultats expérimentaux ne nous autorisent pas à la prolonger dans le domaine des sursaturations inférieures à 1,20.

Dans la famille de courbes dessinées dans la Note [1], les viscosités η_B des points B caractérisent les concentrations des solutions étudiées. Nous avons donc tracé la courbe $S = f(T)$, où S désigne la sursaturation des solutions. Elle est représentée sur la figure 3. En utilisant la même méthode de calcul que ci-dessus nous obtenons pour la courbe $\log S = f(\log T)$ une droite comme l'indique la figure 4.

Nous tirons l'équation

(5) $$S = \alpha_S T^{\beta_s}$$

qui devient, avec les valeurs expérimentales que nous avons obtenues :

$$(6) \qquad S = 2\,T^{-0{,}16},$$

l'équation (5) donne la possibilité de calculer le temps d'induction pour une sursaturation donnée. Il est possible, d'ailleurs, d'obtenir ce temps expérimentalement en mesurant le temps T correspondant à la viscosité du point B. Il suffit de tracer la courbe de viscosité. C'est une nouvelle méthode de détermination du temps d'induction.

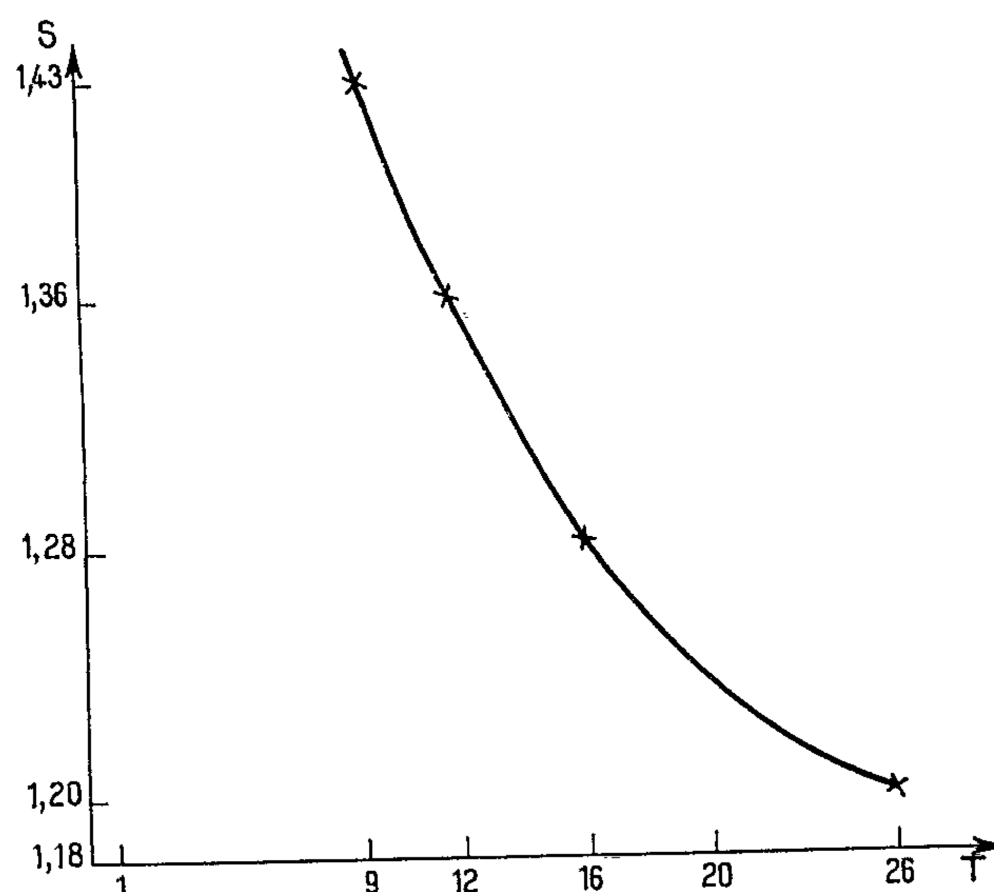


Fig. 3. — Courbe donnant la sursaturation des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction du temps d'induction.

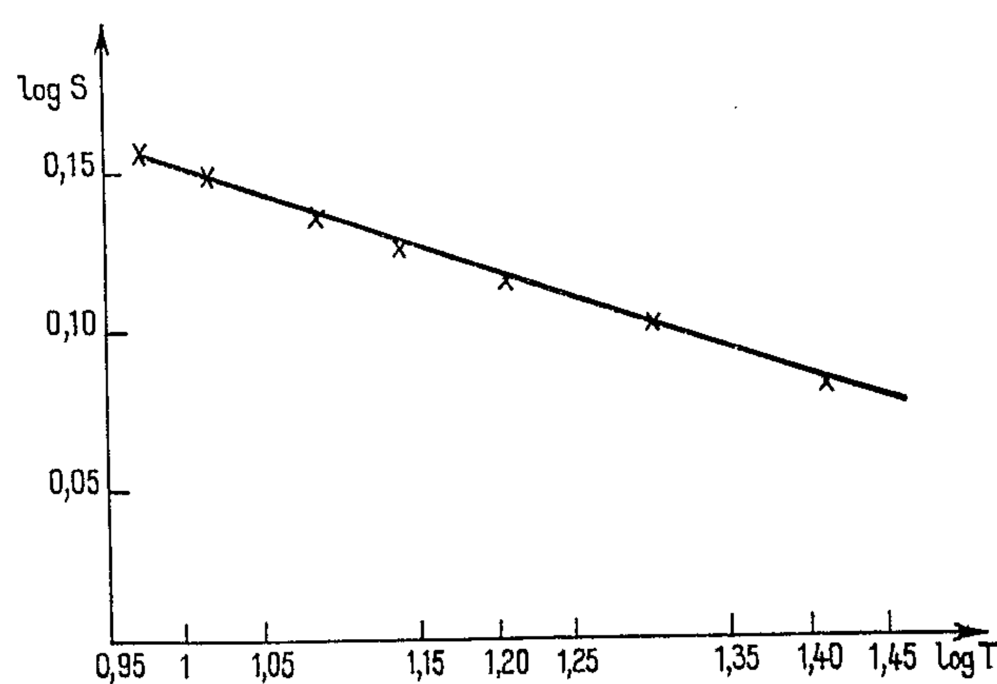


Fig. 4.

B. *Hypothèses d'adsorption au cours de la précristallisation.* — Reprenons l'équation

$$(3) \qquad \eta_B = \beta\,T^{\alpha}$$

dans laquelle

$$\log \beta = b = \eta_0,$$

d'autre part

$$\Delta\eta = \alpha T.$$

Nous pouvons donc écrire :

(7) $$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = \frac{\alpha}{b} T.$$

Remplaçons T par la valeur tirée de l'équation (5), nous obtenons

(8) $$\frac{\Delta\eta}{\eta_0} = \frac{\alpha}{b\,\alpha_S} S^{\frac{1}{\beta_s}}$$

ou, en écrivant

(9) $$\frac{\alpha}{b\,\alpha_S} = K, \qquad \frac{\Delta\eta}{\eta_0} = KS^{\frac{1}{\beta_s}}.$$

Cette équation est de la forme de l'isotherme de Freunlich :

$$\frac{X}{m} = KC^{\frac{1}{\eta}}.$$

En effet, nous trouvons entre ces deux équations les analogies suivantes :
$\Delta\eta$ et x représentent les quantités fixées;
η_0 et m représentent les quantités sur lesquelles la fixation se produit;
S et C représentent des concentrations.

C. *Conclusions.* — Nos diverses études nous conduisent à proposer :

1° une nouvelle méthode de détermination du temps d'induction des solutions aqueuses sursaturées de saccharose;

2° une hypothèse d'adsorption au cours de la précristallisation, les pronucléis constituant la phase adsorbante et les molécules de saccharose et d'eau la phase adsorbée.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) N. Tikhomiroff, G. Pidoux et R. Filippi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 9671.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e.*)

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Énergie de surface et autoadsorption.* Note (*) de M. **Boyan Mutaftschiev**, présentée par M. Jean Wyart.

La relation entre l'énergie libre de surface et la concentration dans le milieu ambiant, ainsi que l'équation de Tolman liant l'énergie libre de surface d'une phase avec sa dimension, ont été déduites à l'aide de considérations sur l'autoadsorption.

1. L'influence des dimensions d'une phase condensée sur son énergie libre spécifique de surface a été déjà l'objet de plusieurs travaux théoriques. Ainsi Stranski ([1]) a signalé, que l'énergie de surface σ des petits cristaux doit être abaissée par un terme, qui tient compte des forces ayant un rayon plus grand que la dimension du cristal.

Un autre point de vue a été proposé par Tolman ([2]). En développant en détail la théorie thermodynamique des surfaces de Gibbs ([3]), Tolman montre que l'énergie de surface σ dépend de la densité de la matière Γ d'une couche transitoire entre les deux phases. Puisque Γ dépend des pressions dans les phases, liées par ailleurs au rayon r de la courbure de la surface, il est évident que σ doit dépendre aussi de ce rayon. L'équation de Tolman :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{2\delta'}{r}} \tag{1}$$

(où σ_0 est l'énergie libre spécifique de la grande phase et δ' l'épaisseur de la couche transitoire) montre, que si δ' est de l'ordre de la dimension d'une molécule, l'abaissement de σ est d'un ordre de grandeur plus important que l'effet, dû à la sommation limitée des forces du réseau, signalé plus haut. La théorie de Tolman est purement phénoménologique et ne permet pas d'apprécier la valeur de δ' sans hypothèses supplémentaires.

La variation de la densité de la matière à l'interface entre deux phases d'un seul composé est due en effet à l'existence de l'autoadsorption. Dans la relation entre σ et la quantité adsorbée Γ Tolman utilise une équation trop générale — celle de Gibbs — ce qui ne lui a pas permis d'appliquer sa théorie à des calculs concrets.

Nous pensons que le traitement statistique de l'influence de l'adsorption sur l'énergie de surface des cristaux, effectué ces dernières années par Stranski ([4]), Lacmann ([5]) et nous ([6]), indique aussi la voie pour l'interprétation des phénomènes de l'autoadsorption. Nous allons montrer que cette méthode nous permet de déterminer l'épaisseur δ' de la couche transitoire, et de trouver la position de la « surface de tension » de Gibbs par rapport à cette couche.

2. L'abaissement de l'énergie libre de surface par l'adsorption des molécules étrangères est dû au fait, que lors de la création de 1 cm² de

la surface dans un milieu contenant ces molécules, une partie du travail σ_0 dépensé est compensée par le gain d'un certain travail d'adsorption $\Delta\sigma_{ad}$. L'énergie libre spécifique de surface en milieu contenant des molécules étrangères est alors égale à

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma_{ad}. \quad (2)$$

L'existence des forces non saturées à la surface d'une phase (pour simplifier on considère le système cristal-vapeur) est la cause aussi de l'adsorption des molécules propres de la phase ambiante (autoadsorption). Si σ_0 est le travail pour créer l'unité de surface en l'absence d'autoadsorption (énergie libre de la surface cristal-vide), l'énergie de surface abaissée par l'adsorption des molécules ou atomes propres (on les appellera, comme on le fait souvent, des adatomes) est donné aussi par l'équation (2).

L'équilibre de la surface avec la phase ambiante n'est pas réalisé seulement par l'adsorption des adatomes ([7]). A chaque température au-dessus du zéro absolu sur la surface se trouve un certain nombre de trous en équilibre [([8]), ([9])], dont l'influence sur l'énergie de surface est exactement l'inverse de celle des adatomes. Le travail dépensé pour la création de 1 cm² de la surface est augmenté par le travail reversible pour la formation des trous, $\Delta\sigma_{tr}$. L'énergie de surface en présence simultanée des adatomes et des trous est alors égale à

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma_{ad} + \Delta\sigma_{tr}. \quad (3)$$

3. Les degrés de recouvrement θ de la surface par des adatomes et des trous peuvent être représentés à l'aide des isothermes de Langmuir :

$$\theta_{ad} = \frac{p}{p + A} \quad \text{et} \quad \theta_{tr} = \frac{B}{p + B}, \quad (4)$$

où les constantes A et B sont liées à l'énergie d'adsorption φ_{ad} et l'énergie de formation d'un trou φ_{tr} d'après les relations

$$A = a \exp\left(-\frac{\varphi_{ad}}{kT}\right) \quad \text{et} \quad B = a \exp\left(-\frac{\varphi_{tr}}{kT}\right). \quad (5)$$

La tension de vapeur p dans les équations (4) est représentée par des relations analogues à (5). Si la vapeur est saturée, la tension de vapeur p est égale à

$$p_\infty = a \exp\left(-\frac{\varphi_{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (6)$$

($\varphi_{1/2}$, la chaleur de sublimation par molécule d'un cristal infini).

Quand la vapeur est sursaturée, sa pression p est ([10]) :

$$p = a \exp\left(-\frac{\bar{\varphi}}{kT}\right) \quad (7)$$

($\bar{\varphi} < \varphi_{1/2}$, l'énergie moyenne par molécule d'un cristal fini).

Dans le cas de l'autoadsorption les coefficients préexponentiels, a, des équations (5), (6) et (7) sont à peu près égaux ([11]). En introduisant les valeurs de A, B et p_∞ de (5) et (6) en (4) on obtient pour les degrés de recouvrement à saturation θ_{ad}^{∞} et θ_{tr}^{∞} les relations

$$(8) \qquad \theta_{ad}^{\infty} = \left[1 + \exp\left(\frac{\varphi_{\frac{1}{2}} - \varphi_{ad}}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad \varphi_{tr}^{\infty} = \left[1 + \exp\left(\frac{\varphi_{tr} - \varphi_{\frac{1}{2}}}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

On peut montrer d'une manière générale ([7]), que les valeurs φ_{ad} et φ_{tr} sont symétriques par rapport au $\varphi_{1/2}$, c'est-à-dire la relation

$$(9) \qquad \varphi_{\frac{1}{2}} - \varphi_{ad} = \varphi_{tr} - \varphi_{\frac{1}{2}}$$

est toujours valable. De (9) et (8) on voit, qu'à saturation les degrés de recouvrement de la surface par des atomes et des trous sont égaux :

$$(10) \qquad \theta_{ad}^{\infty} = \theta_{tr}^{\infty}.$$

La relation (9) montre aussi, que pour des sursaturations faibles ($\bar{\varphi} \cong \varphi_{1/2}$) :

$$(11) \qquad a \exp\left(-\frac{\varphi_{ad}}{kT}\right) \gg p = a \exp\left(-\frac{\bar{\varphi}}{kT}\right) \gg a \exp\left(-\frac{\varphi_{tr}}{kT}\right),$$

ce qui permet d'écrire dans ce cas les isothermes (4) sous la forme :

$$(12) \qquad \theta_{ad} \cong \frac{p}{A} \qquad \text{et} \qquad \theta_{tr} \cong \frac{B}{p}.$$

4. D'après l'équation bien connue de Szyszkowski, les variations de l'énergie de surface, dues à l'adsorption d'adatomes ainsi qu'à la formation des trous valent

$$(13) \qquad \Delta\sigma_{ad} = -\frac{kT}{\delta^2}\ln(1 - \theta_{ad}) \qquad \text{et} \qquad \Delta\sigma_{tr} = -\frac{kT}{\delta^2}\ln(1 - \theta_{tr})$$

(δ^2 est la surface d'un adatome ou d'un trou). L'énergie libre d'une surface contenant simultanément des adatomes et des trous est égale, d'après (3), à

$$(14) \qquad \sigma = \sigma_0 + \frac{kT}{\delta^2}\{\ln(1 - \theta_{ad}) - \ln(1 - \theta_{tr})\}.$$

De cette équation et en tenant compte de (10), on voit immédiatement que l'énergie libre de surface σ du cristal infini, en équilibre avec son milieu saturé est égale à l'énergie de surface cristal-vide σ_0. Pour $\theta_{ad} \ll 1$ et $\theta_{tr} \ll 1$ l'équation peut être écrite sous la forme

$$(15) \qquad \sigma \cong \sigma_0 + \frac{kT}{\delta^2}(\theta_{tr} - \theta_{ad}).$$

En introduisant θ_{tr} et θ_{ad} des équations (12) déduites de la même approximation, on obtient la relation

$$(16) \qquad \sigma = \sigma_0 + \frac{kT}{\delta^2}\left(\frac{B}{p} - \frac{p}{A}\right).$$

De la relation (16) on obtient très facilement l'équation de Tolman ([1]). La tension de vapeur doit être exprimée à l'aide de l'équation de Thomson-Gibbs, qui pour une phase sphérique possède la forme

$$p = p_\infty \exp \frac{2\sigma v_f}{rkT}. \tag{17}$$

Ici $v_f \cong \delta^3$ est le volume d'une molécule dans la phase condensée (le cristal) et r le rayon de cette phase. Dans le cas d'un polyèdre, r représente la distance entre le point de Wulff et la face, dont l'énergie de surface est σ. En substituant (17) en (16), après un développement en série, limité au terme linéaire (pour petites sursaturations $2\sigma v_f/rkT \ll 1$), et en tenant compte que $B/p_\infty = p_\infty/A$, on obtient l'équation (1), où

$$\delta' = 2\,\theta_{ad}^\infty\,\delta = \theta_{ad}^\infty\,\delta + \theta_{tr}^\infty\,\delta. \tag{18}$$

De la relation (18) on voit que l'épaisseur δ' de la couche transitoire est une épaisseur efficace, dont la valeur varie avec le degré d'autoadsorption θ de 0 à 1 diamètre moléculaire δ (puisque θ est toujours plus petit que 1/2).

Dans notre modèle théorique la surface de tension de Gibbs a été choisie dès le départ. La couche transitoire, d'épaisseur δ' de la relation (18) est située symétriquement des deux côtés de la surface de tension. Puisque $\theta_{ad} = \theta_{tr}$ à saturation, la couche réelle (définie comme une région transitoire, hors de laquelle la densité de la matière reste constante et égale à celle des grandes phases) est aussi symétrique, par rapport à la surface de tension. Quand la phase ambiante devient sursaturée, la couche réelle se déplace vers celle-ci par rapport à la surface de tension. Le contraire aura lieu à sous-saturation.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) I. N. STRANSKI, *Monatsh. Chem.*, 69, 1936, p. 324.
([2]) R. C. TOLMAN, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 758; 17, 1949, p. 118 et 333.
([3]) J. W. GIBBS, *Scientific papers*, Dover Publ. Inc. New-York, 1961, p. 219-252.
([4]) I. N. STRANSKI, *Bull. Soc. franç. Minér. et Cristall.*, 79, 1956, p. 359.
([5]) R. LACMANN, *Z. Kristallogr.*, 112, 1959, p. 169.
([6]) R. KAISCHEW et B. MUTAFTSCHIEV, *Bull. Inst. Chim. Acad. Bulg. Sc.*, 7, 1959, p. 145.
([7]) I. N. STRANSKI, W. GANS et H. RAU, *Z. Elektrochem.*, 67, 1963, p. 965.
([8]) J. FRENKEL, *J. Physics* (Moscou), 9, 1945, p. 392.
([9]) W. K. BURTON, N. CABRERA et F. C. FRANK, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), série A, 243, 1951, p. 336.
([10]) I. N. STRANSKI et R. KAISCHEW, *Z. Phys. Chem.*, (B), 26, 1934, p. 100.
([11]) R. KAISCHEW, *Z. Phys. Chem.*, 48, 1940, p. 82.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Déformation de monocristaux de cuivre par rayures.* Note (*) de MM. **Roger Merigoux** et **Fernand Minari**, transmise par Jean-Jacques Trillat.

Le labourage par une pointe, d'un monocristal de cuivre poli électrolytiquement, provoque une déformation plastique le long d'une bande dont la largeur varie considérablement avec l'orientation du cristal. La structure de la bande déformée revêt des aspects très différents dont les extrêmes sont : la superposition de plusieurs systèmes de glissement sans courbure apparente, ou la prédominance d'un seul système dont les lignes de glissement présentent une cassure nette à une distance constante le long de la rayure.

L'un de nous a fait remarquer dans une Note précédente [1], que la déformation plastique causée par la pénétration d'une pointe dans un monocristal de cuivre est localisée dans certains secteurs autour du point d'impact. Ceci laisse prévoir que l'action d'un outil labourant la surface sera très différente suivant que la direction suivie par l'outil se trouvera ou non dans un secteur de grande déformabilité.

Les micrographies qui suivent ont trait au labourage par la même pointe conique, sous la même charge, se déplaçant sur l'échantillon poli à la vitesse constante de 0,4 mm/s. La pointe est d'abord posée sans heurt sur le cristal et, au bout de 5 s, mise en mouvement. Après une course de 1 à 2 mm, le mouvement est arrêté et la pointe relevée. Les expériences ont été conduites à la température ambiante.

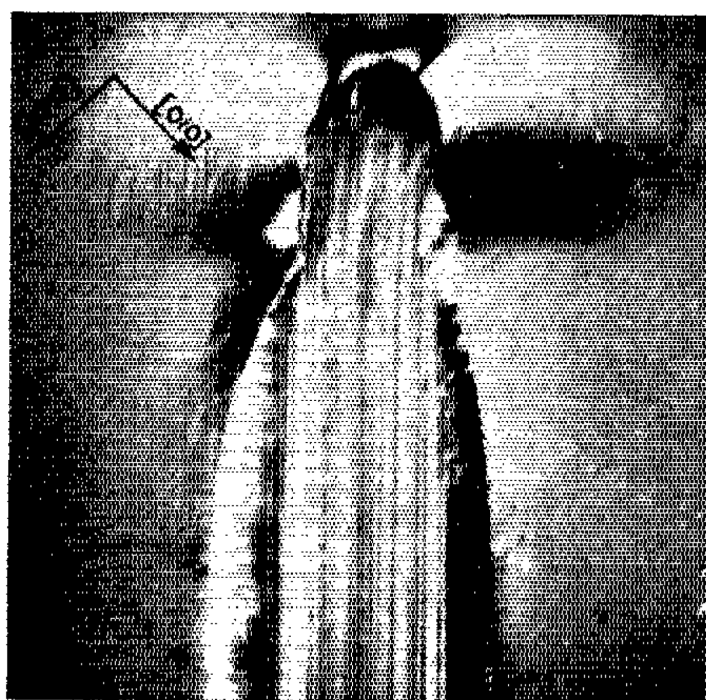


Fig. 1.



Fig. 2.

Les aspects les plus caractéristiques entre lesquels peuvent se situer tous les autres sont les suivants :

Fig. 1 et 2 : Début et fin d'une rayure dans la face (001) suivant la direction [110] (que nous noterons par la suite (001)-[110]). La déformation est localisée latéralement au voisinage immédiat du sillon, alors qu'à

l'avant de l'outil, le métal est repoussé sur une très grande distance. Dans son mouvement, la pointe doit constamment franchir une zone fortement écrouie qui rappelle le bourrelet frontal observé par R. Courtel [(2), (3)].



Fig. 3.



Fig. 4.

— Fig. 3 et 4 : Rayure (001)-[100]. Une bande très large contient des lignes de glissement présentant une courbure continue. A l'avant, la pointe rencontre une partie du cristal apparemment intacte.

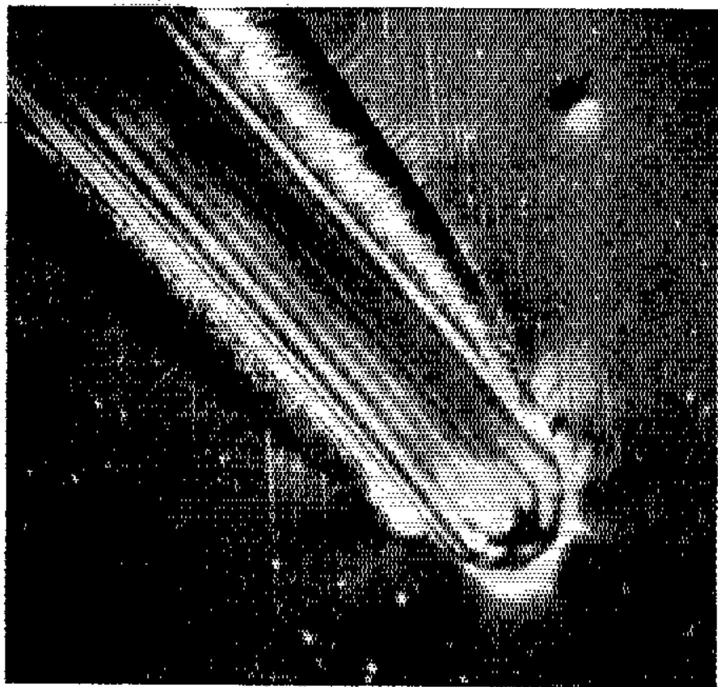


Fig. 5.

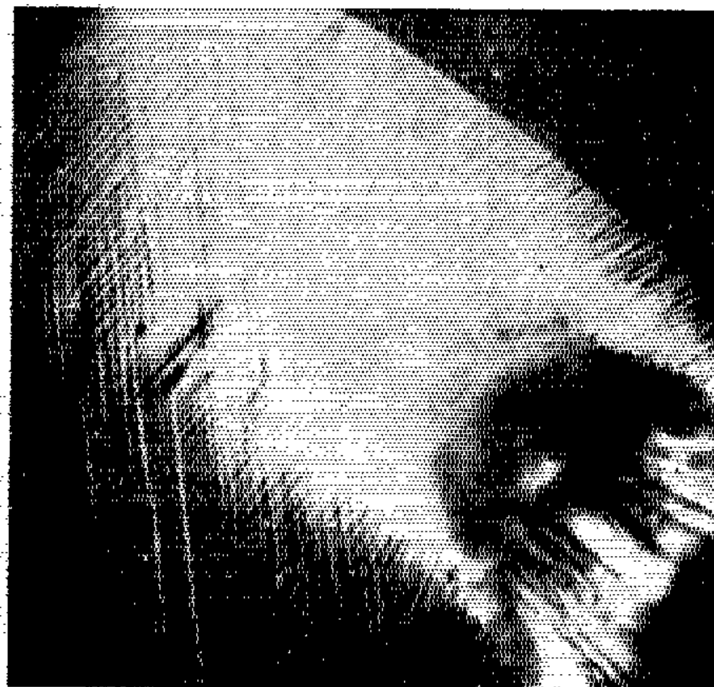


Fig. 6.

— Fig. 5 et 6 : Rayure (112)-[$2\bar{4}1$]. Les glissements suivant ($1\bar{1}1$) prédominent mais présentent une cassure brusque à faible distance du sillon. Ce phénomène dénote une discontinuité dans la déformation qui est limitée brutalement sur une bande de pliage parallèle à la direction de rayure. La figure 7 fait ressortir la remarquable netteté de cette limitation.

Dans tous les cas où la cassure est observée, une condition semble nécessaire : une famille de plans {111} doit déboucher à la surface de

l'échantillon à l'encontre de l'outil en mouvement, de manière a être attaquée à « rebrousse-poil » par celui-ci. Cette condition n'est toutefois pas suffisante puisqu'on peut, dans certains cas, faire apparaître une

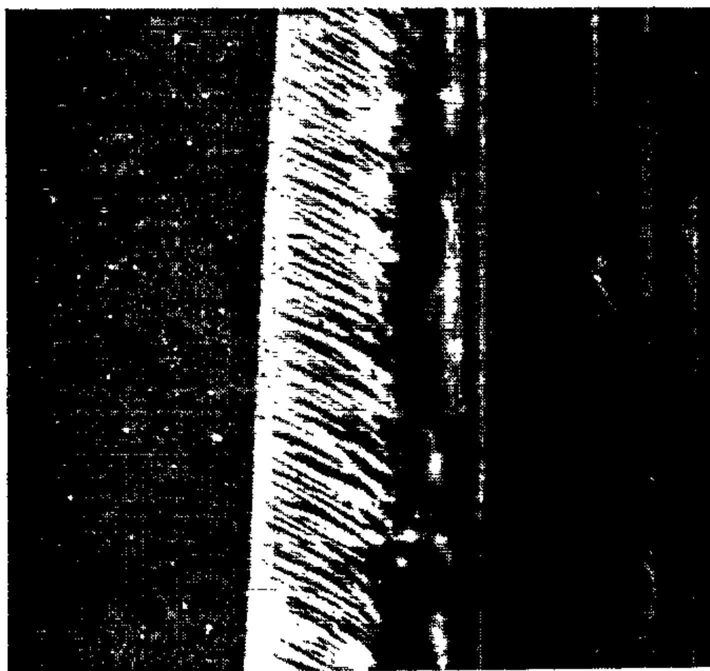


Fig. 7.

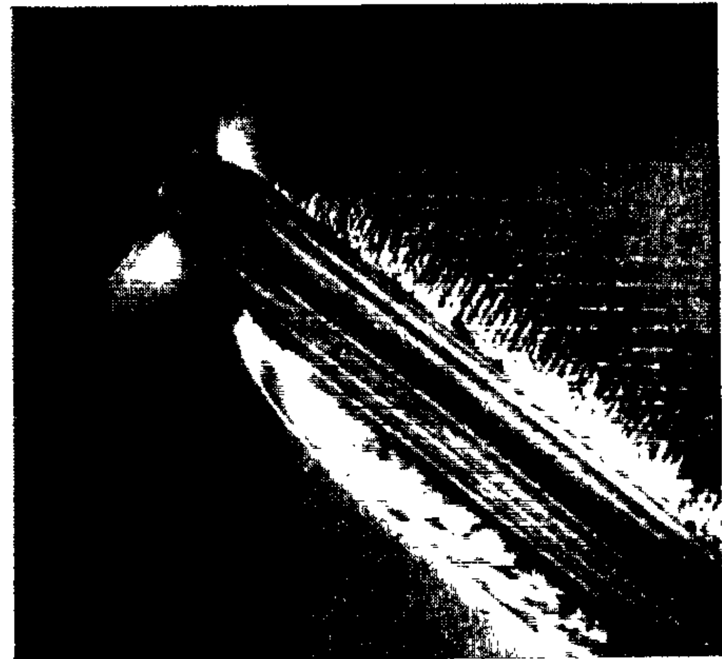


Fig. 8.

déformation dissymétrique, telle la rayure (110)-$[1\bar{1}1]$ (*fig.* 8) : l'un des bords du sillon présente des glissements rectilignes se propageant assez loin et appartenant à deux systèmes au moins, l'autre comporte une bande déformée étroite avec arrêt brusque sur une nouvelle cassure.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) F. MINARI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6418.
(2) R. COURTEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1758.
(3) R. COURTEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1906.

(*Laboratoire de Physique industrielle de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'évolution thermique de l'acétate de cobalt tétrahydraté.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dorémieux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse de Co $(CH_3COO)_2$, $4H_2O$ en nacelle ouverte, dans un courant d'azote, conduit à CoO par l'intermédiaire des acétates $Co_6O(CH_3COO)_{10}$ bleu et $Co_3O(CH_3COO)_4$ rose. En nacelle fermée, l'influence des produits de décomposition se traduit par la formation du dihydrate Co $(CH_3COO)_2$, $2H_2O$ et de l'acétate basique $Co_3OH(CH_3COO)_5$.

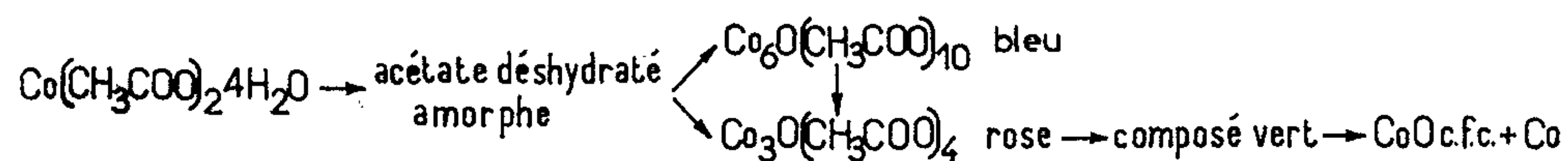
Dans une Note antérieure [1] nous avons exposé les résultats relatifs à la thermolyse de l'acétate de cobalt tétrahydraté en atmosphère d'azote; la déshydratation provoque l'hydrolyse partielle du sel avec formation d'un produit amorphe qui évolue par chauffage en donnant l'acétate basique cristallisé $Co_3O(CH_3COO)_4$. L'étude a été poursuivie en réalisant deux séries d'expériences, toujours en courant d'azote. Dans la première, l'acétate est chauffé en nacelle ouverte comme précédemment [1]; dans la seconde, la thermolyse est réalisée en nacelle fermée (munie d'une bille faisant office de soupape) afin d'examiner l'influence des produits liquides ou gazeux de décomposition, en particulier H_2O et CH_3COOH. Nous avons fait appel aux mêmes techniques : analyses thermogravimétrique (A. T. G.) et thermique différentielle (A. T. D.) en atmosphère contrôlée, la différence portant uniquement sur les récipients contenant les échantillons.

Nous exposerons d'abord les résultats des essais en nacelle ouverte. Au cours de thermolyses isothermes de l'acétate de cobalt effectuées à 180°C, il apparaît transitoirement des grains bleu foncé mélangés avec l'acétate déshydraté amorphe et l'acétate basique $Co_3O(CH_3COO)_4$, ce dernier sous forme d'aiguilles roses qui subsistent seules par chauffage prolongé. Ce composé bleu a été d'abord caractérisé par son diagramme X en effectuant le tri des cristaux sous le microscope. Sa préparation a été ensuite réalisée à partir de produits résultant du traitement par l'alcool de solutions concentrées d'acétate de cobalt. D'après les résultats de l'analyse chimique et l'examen des spectres infrarouges, sa formule brute peut s'écrire $Co_6O(CH_3COO)_{10}$; il constitue partiellement une étape intermédiaire lors de la transformation de l'acétate déshydraté amorphe en acétate rose $Co_3O(CH_3COO)_4$.

Le produit primaire de la décomposition de $Co_3O(CH_3COO)_4$ est une fine poudre verte déjà signalée par Leicester et Redman [2] qui la considèrent comme une forme nouvelle d'oxyde cobalteux. Redman et Steward [3] en ont établi la double structure du type blende-wurtzite, la forme blende étant prédominante pour les produits obtenus à basse température. Ce composé n'est pas stable; à sa température de formation il évolue

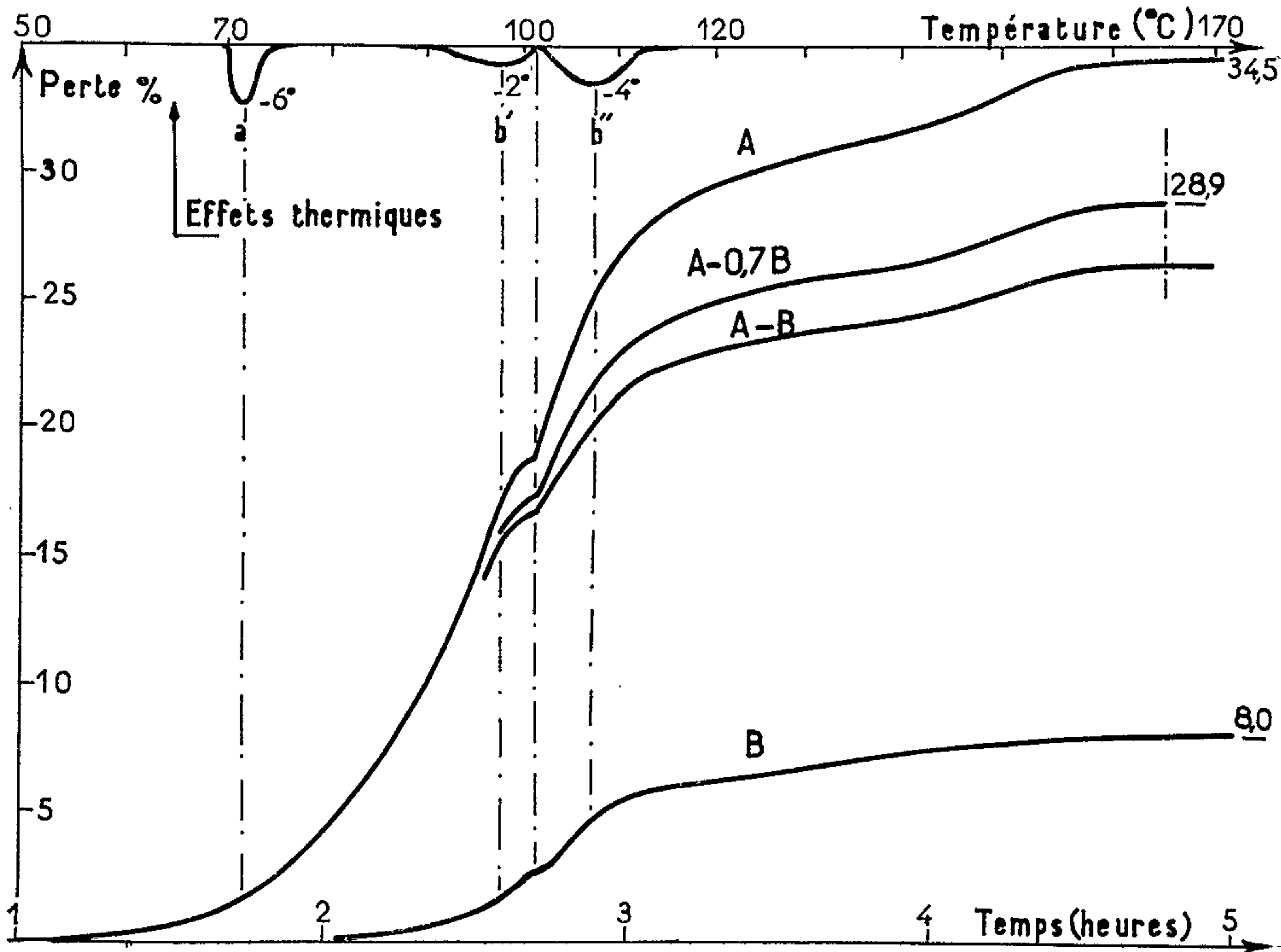
vers l'oxyde CoO (c. f. c.) contenant une faible proportion de métal. Cette transformation est accompagnée d'une perte de poids d'environ 3 % et d'un léger effet endothermique; elle suit immédiatement la décomposition de l'acétate basique et se confond souvent avec la fin de celle-ci. Nous avons préparé le résidu vert, soit par thermolyse isotherme entre 260 et 300°, soit par chauffage rapide suivi d'une trempe énergique vers 370°, l'avancement de la réaction étant contrôlée par A. T. G., ou A. T. D. La pureté du produit est vérifiée par examen au microscope optique et par le diagramme X. Les résultats de Redman et Steward sont confirmés, bien qu'il nous paraisse prématuré d'envisager l'existence d'une nouvelle variété d'oxyde cobalteux; en effet, l'analyse du produit indique la présence d'une faible quantité de carbone et d'hydrogène (1,6 et 0,2 %) et l'on ne peut *a priori* considérer ces éléments comme étant uniquement des impuretés.

Le schéma suivant résume l'ordre d'apparition des différents composés :



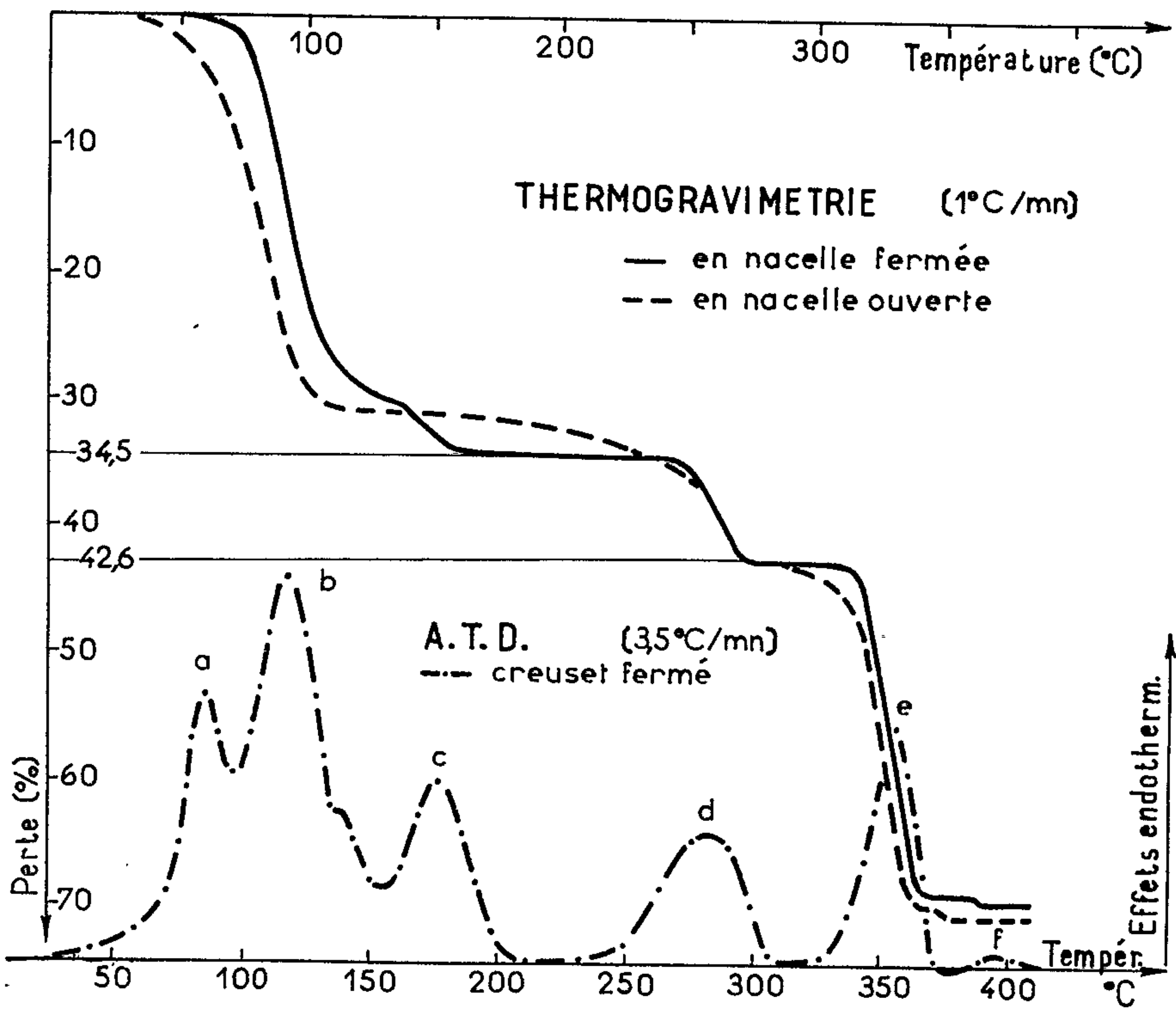
La déshydratation du tétrahydrate en nacelle fermée a été étudiée à l'aide des méthodes précédemment décrites complétées par le dosage simultané de l'acide acétique dégagé. Rappelons [1] qu'à partir de la perte de poids totale A et de la quantité d'acide recueillie B nous pouvons calculer à chaque instant la perte en eau dégagée A — B et la perte en eau totale (qui tient compte de l'eau engagée dans le processus d'hydrolyse) : A — 0,7 B. Les courbes (*fig.* 1), correspondant à des chauffages lents (30°/h), présentent un point anguleux mettant en évidence deux étapes, et trois pics (a, b', b'') correspondant à des effets endothermiques. A 165° il ne se dégage plus que de l'acide acétique, la déshydratation est terminée; les valeurs de A et B sont respectivement 34,5 et 8 %, d'où il résulte que A — 0,7 B = 28,9 % teneur théorique en eau du tétrahydrate, et que 1/6 des groupes acétates initiaux a disparu.

Afin de préciser la première étape, l'acétate a été maintenu à 74°C, après apparition de l'effet thermique (a). La vitesse de perte de poids est d'abord rapide, puis diminue brusquement lorsque A = 15,8 %; la quantité d'eau dégagée alors, 15,10 %, est légèrement supérieure à la moitié de la teneur en eau du tétrahydrate par suite d'une légère hydrolyse du produit. La déshydratation de $Co(CH_3COO)_2, 4H_2O$ en nacelle fermée conduit au dihydrate plus ou moins souillé de sel basique; c'est une poudre rose clair finement cristallisée que nous avons obtenue par ailleurs en solution hydro-alcoolique. L'existence de ce composé permet d'interpréter les courbes de la figure 1. Sa formation correspond au pic a; en effet, le diagramme X du produit trempé après ce pic ne contient que



Perte %
Effets thermiques
Température (°C)
50
70
100
120
170
-6°
-2°
-4°
a
b'
b"
A
A-0,7B
A-B
B
34,5
28,9
8,0
30
25
20
15
10
5
1
2
3
4
5
Temps (heures)

Fig. 1.



THERMOGRAVIMETRIE (1°C/mn)
— en nacelle fermée
– – en nacelle ouverte
A. T. D. (3,5°C/mn)
–·– creuset fermé
Température (°C)
100
200
300
Perte (%)
10
20
30
34,5
40
42,6
50
60
70
a
b
c
d
e
f
Effets endotherm.
Tempér. °C
50
100
150
200
250
300
350
400

Fig. 2.

les raies du dihydrate; l'eau libérée par la réaction se dégage ensuite (pic b'); sa décomposition (pic b'') est accompagnée d'une hydrolyse prononcée et de l'apparition d'un nouvel acétate basique que nous décrirons ci-dessous.

Aucun accident ne met en évidence le dihydrate sur les thermogrammes à vitesse de chauffe rapide (*fig.* 2). Par contre, un palier étendu, pour A = 34,5 %, traduit l'existence d'un nouveau composé formé de cristaux rose pâle d'environ $4 \times 15\ \mu$, déjà observés lors des chauffages à 30°/h. Le produit a pour formule brute $Co_3(CH_3COO)_5OH$, d'après les analyses chimique et spectrophotométrique infrarouge, et en accord avec la perte de poids enregistrée et la quantité d'acide recueillie. Cet acétate basique se transforme par perte d'une molécule CH_3COOH en $Co_3O(CH_3COO)_4$ dont l'évolution est semblable à celle observée lors des essais en nacelle ouverte.

Les thermogrammes (*fig.* 2) sont relatifs à des chauffages du tétrahydrate à 60°/h, soit en nacelle ouverte, soit en nacelle fermée. Les courbes ont des tracés distincts jusqu'au palier (A = 42,6 %) correspondant à $Co_3O(CH_3COO)_4$, puis très proches au-delà; sur la courbe relative à l'essai en nacelle fermée les paliers sont beaucoup plus nets. L'influence des produits gazeux de décomposition se traduit donc par la formation de composés nouveaux, $Co(CH_3COO)_2, 2H_2O$ et $Co_3(CH_3COO)_5OH$, et par une meilleure définition du domaine d'existence des produits intermédiaires.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

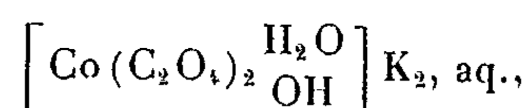
(1) J.-L. Dorémieux et A. Boullé, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 452.
(2) J. Leicester et M. J. Redman, *J. Appl. Chem.*, 12, n° 8, 1962, p. 357-366.
(3) M. J. Redman et E. G. Steward, *Nature*, 193, n° 418, 1962, p. 867.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des acides et des bases sur le sel de Durrant.*
Note (*) de Mlle **Yvette Wormser** et M. **Roland Contant**, transmise par M. Georges Champetier.

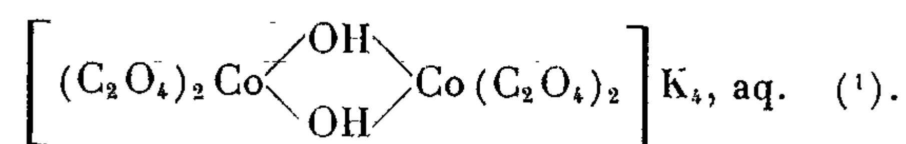
L'action des acides sur le sel de Durrant a été étudiée par des mesures conductimétriques et spectrophotométriques; elle s'accorde avec la formule dinucléaire pour ce complexe. Les acides conduisent à un sel mononucléaire diaquo, dont l'évolution a été étudiée dans des mélanges tampons vers 0°C. Pour des pH compris entre 5,8 et 7,4 on a mis en évidence la formation d'un complexe qui est vraisemblablement le mononucléaire monohydroxo.

La formule attribuée au sel de Durrant a été discutée par différents auteurs, certains considérant ce sel comme le mononucléaire



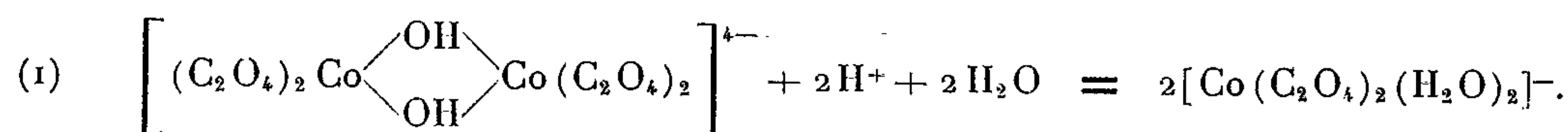
$$\left[\mathrm{Co(C_2O_4)_2{}^{H_2O}_{OH}}\right]\mathrm{K_2},\ \mathrm{aq.},$$

d'autres comme le dinucléaire



$$\left[\mathrm{(C_2O_4)_2Co{<}^{OH}_{OH}{>}Co(C_2O_4)_2}\right]\mathrm{K_4},\ \mathrm{aq.}\quad (^1).$$

Le titrage de ce sel par un acide n'est pas réversible par addition ultérieure de soude, puis d'acide; Adamson explique cette irréversibilité par la formation de sel diaquo selon la réaction :



$$(1)\quad \left[\mathrm{(C_2O_4)_2Co{<}^{OH}_{OH}{>}Co(C_2O_4)_2}\right]^{4-} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{H_2O} = 2[\mathrm{Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2}]^-.$$

Nous avons suivi par conductimétrie et par spectrophotométrie l'addition d'acides et de bases, dans le but de contrôler cette interprétation par d'autres méthodes.

Action des acides. — A la température ordinaire, le sel de Durrant est réduit très rapidement en sel cobalteux en milieu acide; pour éviter cette réaction, les solutions ont été étudiées vers 0°C.

Par addition d'un acide fort à une solution de sel de Durrant la conductibilité (corrigée de la dilution) reste constante jusqu'à addition de 1 (H^+/Co), résultat qui s'explique bien par la réaction (1).

Le spectre du sel de Durrant est représenté sur la figure 1 [spectre (1)]; les spectres (2) et (3) sont obtenus (2) pour des additions de HCl dans le rapport 0,5 (H^+/Co) et 1 (H^+/Co).

Le calcul montre que le spectre (2) correspond à un mélange en égale proportion des solutions (1) et (3), ce qui est en accord avec la réaction (1) si elle est quantitative : en effet, le spectre (3) sera alors celui du sel diaquo, et la solution (2) renfermera un mélange équimoléculaire de sel de Durrant et de sel diaquo.

Action de la soude sur le sel diaquo. — Le titrage conductimétrique ([3]) donne un seul point singulier pour $3\,OH^-$ par Co, correspondant à la précipitation de $Co(OH)_3$.

Le spectre (4) (*fig.* 1) est obtenu en 20 mn pour une addition de NaOH dans le rapport 0,5 (OH^-/Co) au sel diaquo; ce spectre n'est pas stable; l'absorption croît peu à peu pour les plus petites longueurs d'onde.

Le spectre (5) (obtenu en 20 mn) correspond à 1 (OH^-/Co); l'absorption croît beaucoup en fonction du temps.

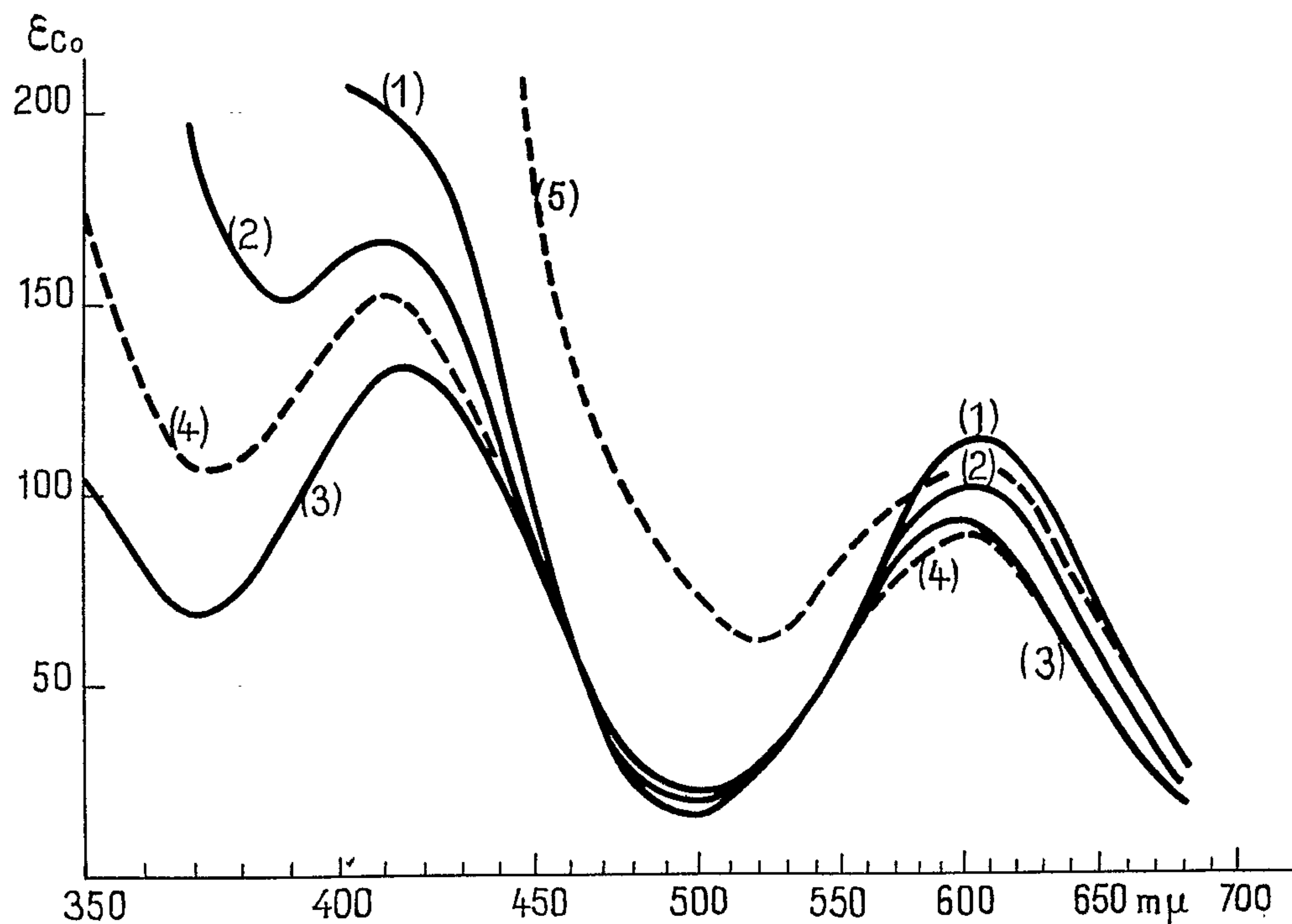


Fig. 1.

La réaction (1) ne paraît donc pas réversible, mais les spectres obtenus sont assez peu reproductibles : on constate que des préparations correspondant à un même rapport OH^-/Co ont une absorption plus forte quand elles sont préparées à partir de soude plus concentrée. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation de traces d'hydroxyde cobaltique, réaction irréversible favorisée par addition de soude concentrée.

Pour éviter cette réaction parasite, il est préférable d'étudier le spectre du sel diaquo en présence de solutions tampons. Des tampons acétates, phosphates et borates ont été utilisés.

On constate que le spectre du sel diaquo n'est pas modifié jusqu'à pH 4 [*fig.* 2, spectre (1)]. A pH 5,8 le spectre est un peu différent [spectre (2)]. Pour des pH plus élevés le spectre évolue en fonction du temps vers une

limite qui est obtenue en 1 à 2 h. Les spectres limites correspondant aux tampons de pH 7,1 ; 7,8 et 8,4 sont représentés sur la figure [spectres (3) (4) et (5)].

Le titrage du sel diaquo permet d'attribuer à la réaction produite par NaOH un pK d'environ 7,2 ([3]). On peut calculer dans ces conditions le spectre du composé hydroxo produit par la soude en admettant que le mélange correspondant au spectre (3), de pH 7,1, contient 50 % de sel diaquo et 50 % du complexe hydroxo formé.

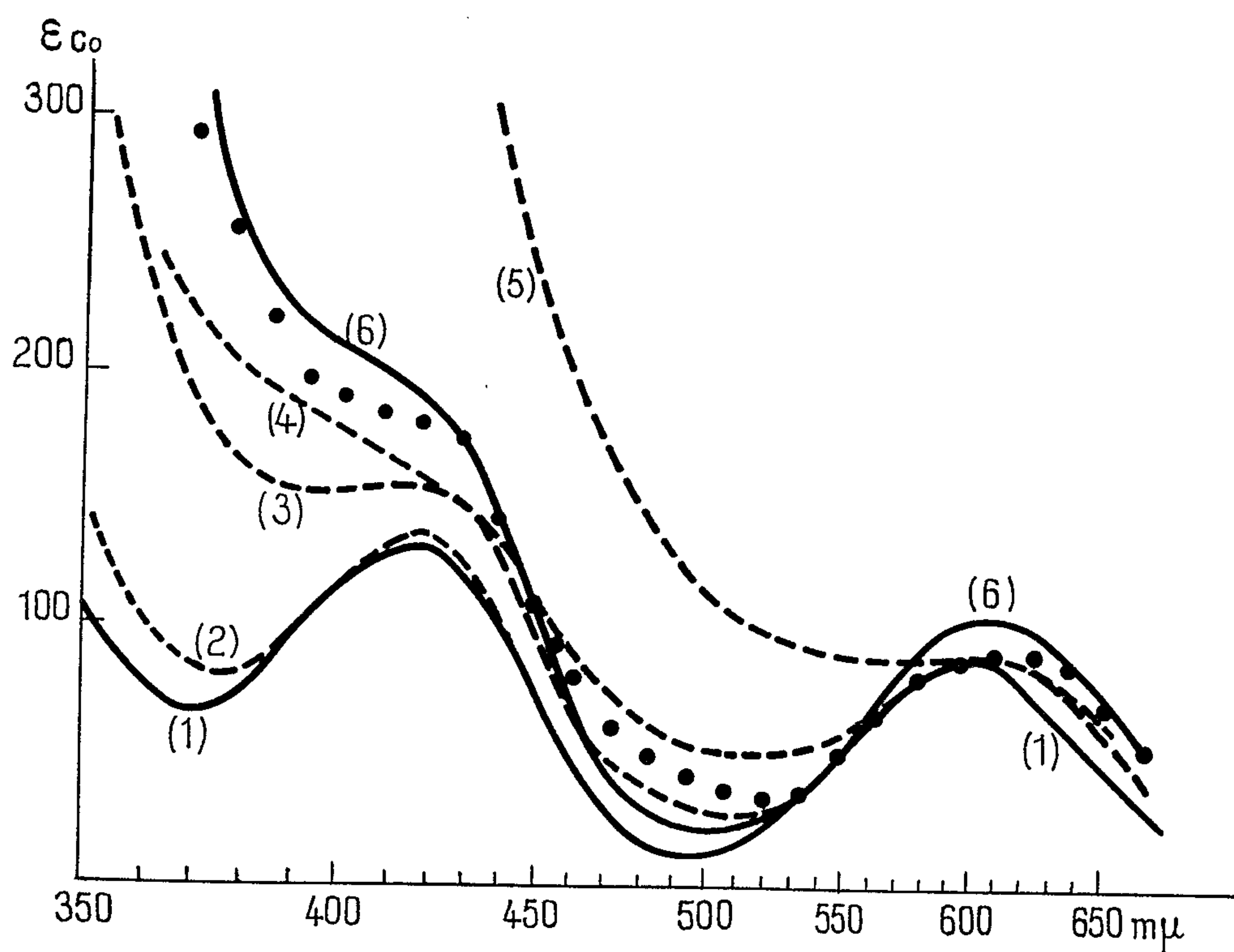


Fig. 2.

Le spectre ainsi calculé est représenté par des cercles noirs sur la figure 2. On voit qu'il est proche du spectre (6) qui est celui du sel de Durrant. Toutefois des différences supérieures à l'erreur expérimentale admissible existent, qui peuvent s'attribuer au fait que le composé formé serait non le dinucléaire, mais le mononucléaire $\left[Co(C_2O_4)_2{}^{H_2O}_{OH}\right]^{2-}$, dont le spectre peut différer sensiblement du précédent.

Au-delà de pH 7,4 environ, les spectres se modifient : il se superpose à cet équilibre entre sel aquo et sel hydroxo d'autres réactions qui peuvent être la formation partielle d'un composé dihydroxo, des polymérisations, ainsi que la précipitation de l'hydroxyde cobaltique.

L'étude de solutions tampons du sel diaquo a été faite par Higginson et coll. ([4]); ces auteurs ont obtenu le spectre du sel diaquo jusqu'à pH 4,7; pour des pH plus élevés, ils n'ont obtenu que des solutions en évolution rapide, ce qui peut s'attribuer au fait qu'ils opéraient à la température ordinaire.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) DURRANT, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 1781; PERCIVAL et WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 135, 1929, p. 2628; SPACU, MURGULESCU et VANCEA, *Z. anorg. algem. Chem.*, 220, 1934, p. 1; ADAMSON, OGATA, GROSSMAN et NEWBURY, *J. Inorg. Chem.*, 6, 1958, p. 319.

([2]) La réaction n'est pas immédiate, mais les spectres sont devenus stables après quelques minutes; on observe le même phénomène pour les mesures de conductibilité.

([3]) Résultats en cours de publication.

([4]) HIGGINSON, LEIGH et NIGHTINGALE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 435.

(Laboratoire de Chimie IV,
8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stabilité du pyrosulfate de baryum vis-à-vis de certains réactifs.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Joseph Heubel**, transmise par M. Georges Champetier.

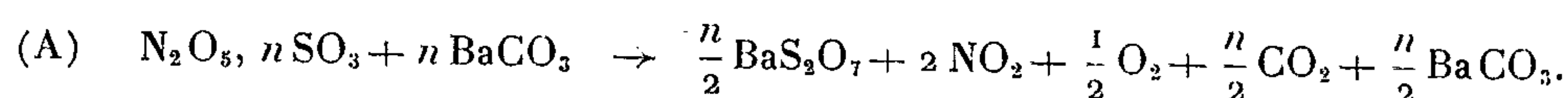
La stabilité de BaS_2O_7 vis-à-vis de divers réactifs ou solvants de SO_3 a été examinée. Il ne réagit pas avec $BaCO_3$ en dessous de 75°. Il est insensible à l'action de HCl, N_2O_5 et NO_2Cl à température ordinaire et résiste à SO_2 liquide. Par contre, l'ammoniac, l'acide acétique, l'orthodichlorobenzène et l'oxytrichlorure de phosphore le dégradent assez rapidement à température ordinaire.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué plusieurs réactions permettant d'aboutir à BaS_2O_7 et donné quelques renseignements sur sa stabilité thermique et sa structure. Il nous a paru intéressant d'étudier son comportement vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs et de quelques solvants de SO_3.

Nous avons envisagé ainsi successivement $BaCO_3$, HCl, N_2O_5, NO_2Cl, SO_2 liquide, puis NH_3 gaz, CH_3CO_2H vapeur, l'orthodichlorobenzène et $POCl_3$.

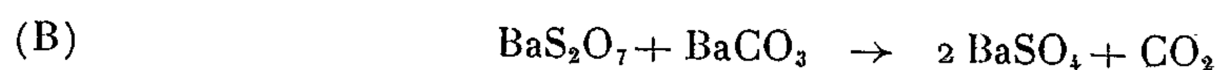
Les réactions solide-gaz sont toujours effectuées sur des quantités de solide de l'ordre du gramme. Le solide pulvérulent est placé sur une fritte de porosité 3 traversée de bas en haut par le courant gazeux en utilisant éventuellement l'azote sec comme gaz vecteur. En amont et en aval deux robinets à vide permettent d'isoler l'échantillon et de faire les pesées sur une balance de précision. L'action des solvants est étudiée, soit sur fritte, le mixte étant brassé par de l'azote sec, soit dans un appareil Soxleth.

Lorsqu'on fait réagir $BaCO_3$ avec les polysulfates de nitryle, mais cette fois-ci avec des proportions telles qu'on ait 1 SO_3 par Ba, la première perte de poids correspond à la formation de BaS_2O_7 comme précédemment ([1]) suivant la réaction



$$\text{(A)}\quad N_2O_5,\, n\,SO_3 + n\,BaCO_3 \rightarrow \frac{n}{2}BaS_2O_7 + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{n}{2}CO_2 + \frac{n}{2}BaCO_3.$$

Mais cette fois-ci la réaction continue : BaS_2O_7 attaque le carbonate suivant :



$$\text{(B)}\quad BaS_2O_7 + BaCO_3 \rightarrow 2\,BaSO_4 + CO_2$$

qui se termine vers 200°. Les deux étapes A et B sont nettement marquées sur les courbes thermogravimétriques.

La même réaction (B) a lieu en partant directement du pyrosulfate. (B) est confirmé par le dosage de CO_2 et la pesée, en fin d'essai, du résidu. Celui-ci, totalement insoluble ne réagit pas avec HCl, ce qui montre que le carbonate a été entièrement transformé.

HCl gaz donne avec SO_3 l'acide chlore-sulfonique, HSO_3Cl avec une extrême facilité. Nous l'avons vérifié avec SO_3 liquide et SO_3 polymérisé à température ordinaire. Nous avons donc soumis BaS_2O_7 à température ambiante à l'action de HCl gaz. On ne constate pratiquement pas de réaction. L'augmentation de poids de l'échantillon inférieure à 1 %, peut s'expliquer par une légère hydrolyse due aux manipulations.

Par contre si l'échantillon est porté à 120° le pyrosulfate est attaqué avec production de HSO_3Cl, mais la réaction est assez lente puisqu'en 3 h on décompose seulement environ 70 % de produit initial.

Nous avons ensuite essayé l'action de N_2O_5 et NO_2Cl sur BaS_2O_7. En effet, avec SO_3, ces réactifs, pris en excès, conduisent, à température ordinaire, respectivement à $N_2O_5\,3SO_3$ et $NO_2Cl\,2SO_3$, ainsi que nous l'avons vérifié par ailleurs. BaS_2O_7 a donc été soumis à température ambiante à l'action de N_2O_5 vapeur et NO_2Cl, pendant une durée de 6 h. On ne constate aucune augmentation de poids et les dosages effectués après balayage par N_2 ne révèlent pas de trace d'azote nitrique dans le premier cas, pas de Cl et seulement de légères traces d'azote nitrique dans le second (< 0,3 %). BaS_2O_7 résiste donc bien à ces agents chimiques à température ambiante. Nous n'avons pas fait d'autres essais à des températures supérieures, en raison de la fragilité de ces réactifs.

Enfin BaS_2O_7 maintenu pendant 1 h en suspension agitée dans SO_2 liquide à — 20°, ne libère pas de SO_3, ce qui est confirmé par le dosage de la phase solide et l'évaporation sans résidu, après filtration, de SO_2, solvant de SO_3.

Le pyrosulfate de baryum est donc insensible à l'action de $BaCO_3$ jusque vers 70-80°, de HCl, NO_2Cl et N_2O_5 à température ambiante et de SO_2 liquide. Par contre l'ammoniac, l'acide acétique, l'orthodichlorobenzène et l'oxytrichlorure de phosphore réagissent avec lui. Ainsi le gaz ammoniac se fixe dès la température ordinaire mais sans donner lieu à une réaction exothermique sensible. Cette réaction qui est encore à l'étude semble être assez lente. Pour un échantillon de l'ordre de 1,5 g par exemple l'augmentation de poids n'est que de 40 mg environ après 3 h de passage d'ammoniac.

L'acide acétique d'après Van Peski [2] se combine avec SO_3 pour donner l'acide acétyl-sulfurique $CH_3COH\,SO_4$ aux basses températures et l'acide sulfoacétique $CH_2SO_3H\,COOH$ à température supérieure à 70°. Nous avons fait passer des vapeurs d'acide acétique entraînées par de l'azote sec sur BaS_2O_7. Il y a fixation dès la température ordinaire, mais même après 6 h de passage, la réaction n'est pas complète en ce sens qu'il se fixe moins de 1 CH_3CO_2H par mole de BaS_2O_7.

L'attaque par l'orthodichlorobenzène est efficace, mais il ne nous a pas été possible de doser SO_3 entraîné dans la phase liquide car il ne se laisse pratiquement pas extraire par l'eau. Par contre, le résidu solide après 2 h d'extraction au Soxleth correspond à la formule $BaSO_4$, 0,8 SO_3.

L'extraction du SO_3 par $POCl_3$ est rapide. Après 30 mn de contact avec 2.10^{-3} BaS_2O_7 et environ 100 ml $POCl_3$ on arrive à extraire $0,6.10^{-3}$ moles de SO_3 dosées par précipitation.

Enfin quelques expériences d'hydratation ont été effectuées. Le sel maintenu à 20° dans une atmosphère saturée de vapeur augmente de poids régulièrement. Le gain de poids dépend de la surface libre du pyrosulfate et varie donc avec la forme du creuset. Ainsi pour un creuset tronconique (diamètre de base : 12 mm; diamètre du sommet : 20 mm; hauteur : 25 mm) et une charge de $3,38.10^{-3}$ BaS_2O_7 la fixation horaire est un peu inférieure à 10^{-3} moles de H_2O. Pour une même charge et un creuset évasé (diamètre de base : 15 mm; diamètre du sommet : 25 mm; hauteur : 15 mm), la fixation horaire est de l'ordre de $1,6.10^{-3}$ H_2O à l'origine. La pente de courbe ne présente pas de discontinuité du moins jusqu'à la limite que nous nous sommes fixée : 3 moles H_2O pour 1 BaS_2O_7.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) B. Vandorpe et J. Heubel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 397.

(2) Van Peski, *Rec. Trav. Chim.*, 40, 1921, p. 103.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
103, *rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluoranthènes obtenus par cyclisation des aryl et acylhydrazones de l'acide fluorénone carboxyliques-1 et de ses esters. Passage aux diaza-1.2 dihydro-2.3 thiocarbonyl-3 fluoranthènes.* Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mme **Raymonde Dran** et M. **Gabor Lukacs**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les N-aryl et N-acylhydrazones de l'acide fluorénone carboxylique-1 et de ses esters sont cyclisés par chauffage en présence d'anhydride acétique. Dans le premier cas, on obtient les aryl-2 diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluoranthènes, dans le deuxième cas, la cyclisation s'accompagne d'une désacylation. Le passage aux thiodérivés s'effectue par chauffage avec P_2S_5.

Dans un travail effectué en 1961, Kuhn, Weiser et Fischer (1) ont obtenu le phényl-2 diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluorantène (III, $R=C_6H_5$) par cyclisation de la phénylhydrazone de l'acide fluorénone carboxylique-1 sous l'action de l'acide chlorhydrique. Avant eux, N. Campbell et W. H. Stafford (2) avaient trouvé que l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'acide fluorénone carboxylique-1 donnait directement le composé hétérocyclique résultant de la cyclisation par déshydratation de l'hydrazone formée tout d'abord (III, R = H). Aucune nouvelle publication n'étant venue compléter ces informations et les propriétés des produits obtenus n'ayant pas été précisées, nous avons entrepris l'étude systématique de ce nouveau groupe de composés dont nous pouvons obtenir de nombreux représentants en utilisant les hydrazones dérivant des acides fluorénone-carboxyliques-1 substitués qui s'obtiennent par la méthode décrite dans une Note précédente (3).

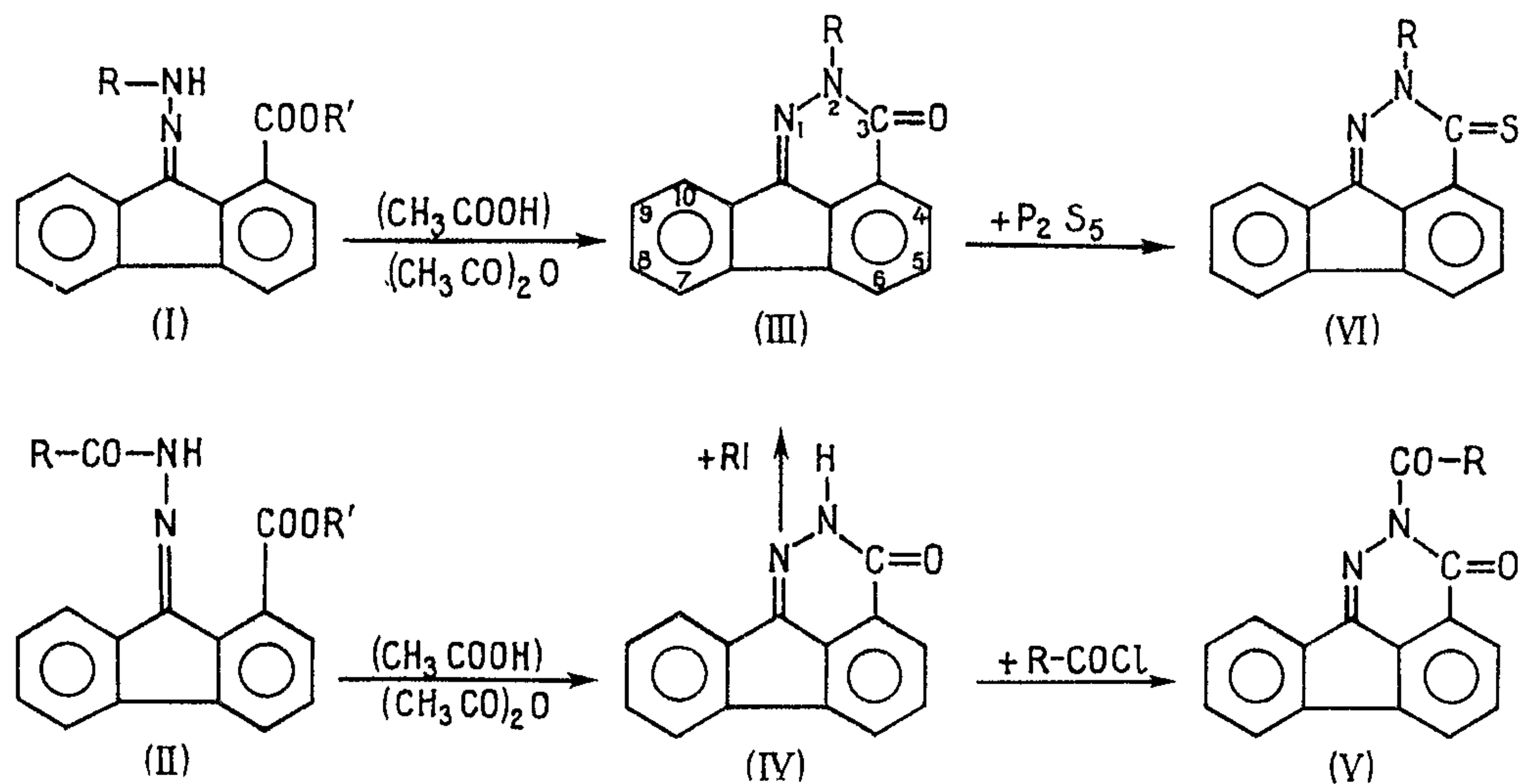


Fig. 1.

Les résultats que nous rapportons ici concernent la cyclisation de l'hydrazone, de la phénylhydrazone, des nitrophénylhydrazones et des acétyl et benzoylhydrazone de l'acide fluorénone carboxylique-1 ou de son ester méthylique.

L'acide utilisé a été préparé par oxydation du fluoranthène ([4]).

Nous nous sommes attachés ensuite à préciser la structure et les propriétés des composés obtenus.

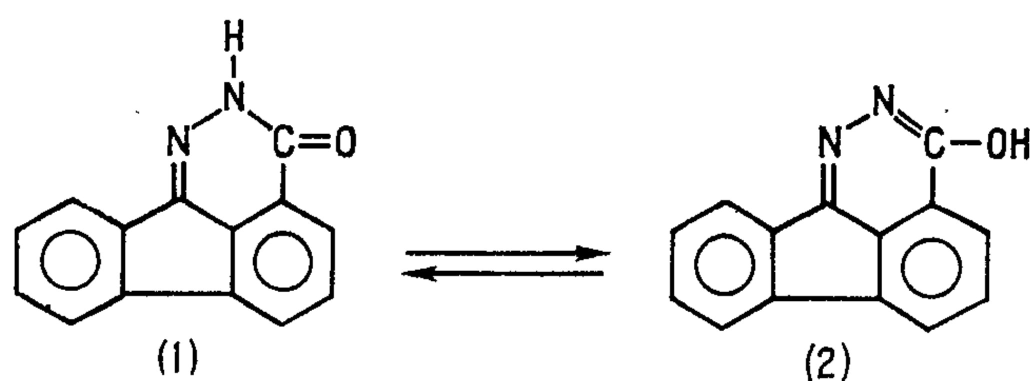
Les formules de la figure 1, rendent compte des transformations effectuées.

Comme l'a montré Kuhn, la phénylhydrazone (I) se cyclise facilement en milieu acide. Nous avons trouvé que les meilleurs rendements (qui atteignent 80 % en produit pur) sont obtenus en utilisant le mode opératoire suivant : On dissout l'arylhydrazone (acide ou ester) à l'ébullition dans le minimum d'acide acétique. On augmente le volume de la solution de 60 % environ en y ajoutant de l'anhydride acétique. Après 4 h de reflux, on évapore à sec sous vide et recristallise le produit hétérocyclique dans l'acide acétique.

Avec les nitrophénylhydrazones la réaction est irréalisable lorsqu'un groupement NO_2 est en ortho. L'orthonitro et la dinitro-2.4 phénylhydrazone ne donnent pas trace de produit cyclisé tandis que la paranitrophénylhydrazone donne des rendements presque quantitatifs.

Dans les mêmes conditions, les acylhydrazones [formule (II)] ont toutes fourni le diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluoranthène (IV). Elles ont donc subi une désacylation. Nous avons vérifié la structure du produit obtenu en le préparant par action directe de l'hydrate d'hydrazine sur l'acide fluorénone carboxylique-1 en milieu éthanolique ([2]). Les produits obtenus par ces deux méthodes sont identiques.

Structure et propriétés du diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluoranthène et de ses dérivés substitués. — L'hétérocycle fondamental de cette série [formule (IV)] peut exister sous deux formes tautomères (1) et (2) :



L'étude du spectre d'absorption infrarouge obtenu avec le produit cristallisé, est en faveur de la forme (1). On observe en effet, la présence, dans ce spectre, de deux bandes à 3 050 et 3 185 cm^{-1} correspondant à la liaison N—H de la fonction amide cyclique et d'une bande forte à 1 670 cm^{-1} due au groupe carbonyle. Cette bande se retrouve dans les

spectres de tous les dérivés alcoylés ou arylés qui sont mentionnés dans cette Note. Dans aucun de ces spectres, la bande du OH caractéristique de la forme lactime (2) n'a été mise en évidence.

Au point de vue chimique, le composé précédent est amphotère. Il se dissout facilement dans les acides minéraux, mais il n'est pas assez basique pour donner un chlorhydrate ou un picrate stables. Il est d'autre part faiblement acide et se dissout dans les bases alcalines aqueuses, mais non dans les carbonates; les sels correspondants n'ont pu être isolés.

Par action de l'iodure de méthyle ou d'éthyle en milieu soude alcoolique, nous avons obtenu les dérivés N-méthylés et N-éthylés [formule (III)]. Ils ont été purifiés en solution chloroformique par chromatographie sur colonne d'alumine.

La structure de ces deux produits a été vérifiée par l'étude des spectres infrarouge et de R. M. N. Leur spectre infrarouge présente une bande forte à 1670 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle. En ce qui concerne leur spectre R. M. N. il y a des résultats très intéressants à signaler. Le voisinage de groupements attracteurs d'électrons fait déplacer la position des bandes des protons du méthyle et de l'éthyle vers les bas champs. En effet, le produit N-méthylé fournit une bande à $3,85.10^{-6}$ et le produit N-éthylé un triplet à $1,42.10^{-6}$ et un quadruplet à $4,27.10^{-6}$.

Par action de l'anhydride acétique ou du chlorure de benzoyle dans la pyridine, nous avons obtenu des produits monoacylés. D'après les spectres infrarouges de ces produits il nous semble avoir affaire à des dérivés N-acylés.

TABLEAU I.

Aryl et acylhydrazones [formules (I) et (II)].

Formule.	Formule brute.	R'.	R.	F (°C).	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.	Référence.
(I *a*)...	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	H	C_6H_5	220	–	–	8,91	–	–	9,25	(5)
(I *b*)...	$C_{21}H_{15}N_3O_4$	CH_3	*o*-$C_6H_4NO_2$	170	–	–	11,26	–	–	11,49	–
(I *c*)...	$C_{21}H_{15}N_3O_4$	CH_3	*p*-$C_6H_4NO_2$	282	–	–	11,26	–	–	11,29	–
(I *d*)...	$C_{21}H_{14}N_4O_6$	CH_3	C_6H_3 NO_2 (2) NO_2 (4)	272	60,29	3,38	13,38	59,89	3,70	13,60	–
(II *a*)...	$C_{16}H_{12}N_2O_3$	H	CH_3	242	68,57	4,31	10,00	68,53	4,53	10,37	–
(II *b*)...	$C_{21}H_{14}N_2O_3$	H	C_6H_5	248	73,67	4,12	8,18	73,69	4,60	8,55	–

Passage aux diaza-1.2 *dihydro*-2.3 *thiocarbonyl*-3 *fluoranthènes* (VI). — Nous avons préparé ces corps par action directe du pentasulfure de phosphore dans le xylène à l'ébullition sur les diaza-1.2 dihydro-2.3 oxo-3 fluoranthènes-2 alcoylés. Après 2 h de reflux avec un léger excès

de P_2S_5, le mélange est versé dans l'eau. Après filtration ou extraction, évaporation et recristallisation, les produits sont obtenus avec un rendement de 70 à 80 %.

Les constantes physiques et les résultats des analyses des différents produits préparés sont indiqués dans les tableaux I, II et III.

TABLEAU II.

Diaza-1.2 *dihydro*-2.3 *oxo*-3 *fluoranthènes* [formules (III), (IV) et (V)].

Formule.	Formule brute.	Solvant de crist.	R.	F (°C).	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.	Référence.
(IV)....	$C_{14}H_8N_2O$	Acétate de butyle	H	268	76,35	3,67	12,72	75,97	3,83	13,09	(2)
(III *a*)...	$C_{15}H_{10}N_2O$	Alcool + H_2O	CH_3	156	76,90	4,30	11,96	76,63	4,56	12,27	–
(III *b*)...	$C_{16}H_{12}N_2O$	Alcool + H_2O	C_2H_5	134	77,39	4,88	11,28	77,60	4,96	11,37	–
(III *c*)...	$C_{20}H_{12}N_2O$	Acide acétique	C_6H_5	221	81,06	4,09	9,45	80,83	4,45	9,58	(1)
(III *d*)...	$C_{20}H_{11}N_3O_3$	Acide acétique	*p*-$C_6H_4NO_2$	324	70,37	3,25	12,31	70,10	3,50	12,34	–
(V *a*)...	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	Benzène + éth. pétr.	CH_3	172	73,26	3,85	10,68	72,98	4,09	10,66	–
(V *b*)...	$C_{21}H_{12}N_2O_2$	Benzène + éth. pétr.	C_6H_5	170	77,76	3,73	8,64	77,69	3,85	8,71	–

TABLEAU III.

Diaza-1.2 *dihydro*-2.3 *thiocarbonyl*-3 *fluoranthènes* [formule (VI)].

Formule.	Formule brute.	R.	F (°C).	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	S.	Trouvé %. C.	H.	N.	S.	Solv. Recs.
(VI *a*)...	$C_{14}H_8N_2S$	H	263	71,16	3,41	11,86	13,57	71,08	3,75	11,62	13,34	Ac. ac.
(VI *b*)...	$C_{15}H_{10}N_2S$	CH_3	165	71,96	4,03	11,19	12,81	71,46	4,21	11,19	12,91	Alc.
(VI *c*)...	$C_{16}H_{12}N_2S$	C_2H_5	149	72,69	4,57	10,59	12,13	72,53	4,70	10,73	12,30	Alc.
(VI *d*)...	$C_{20}H_{12}N_2S$	C_6H_5	268	76,89	3,87	8,97	10,26	76,92	3,65	9,52	10,10	Ac. ac.
(VI *e*)...	$C_{20}H_{11}N_3O_2S$	*p*-$C_6H_4NO_2$	287	67,21	3,11	11,76	8,97	67,61	3,26	11,84	8,70	Ac. ac.

(*) Séance du 15 juin 1964.

(1) R. KUHN, D. WEISER et N. FISHER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 94, 1961, p. 2252.

(2) N. CAMPBELL et W. H. STAFFORD, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 299.

(3) R. QUELET, Mme R. DRAN et G. LUKACS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2598.

(4) FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2174.

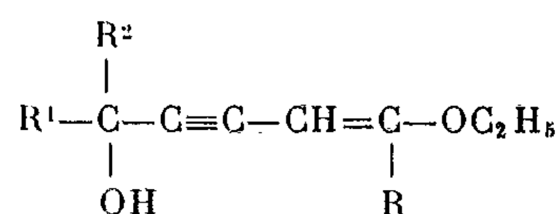
(5) GOLDSCHMIEDT, *Mn. Chem.*, 23, 1902, p. 886.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique II,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

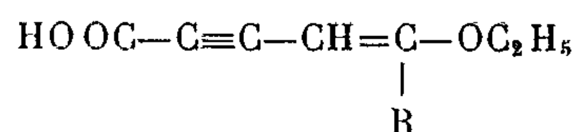
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses utilisant les réactifs de Grignard des éthoxyénynes conjugués vrais du type* $HC{\equiv}C{-}CH{=}C(R){-}OC_2H_5$. Note (*)

de M. MARCEL BERTRAND et Mlle CHRISTIANE ROUVIER, transmise par M. Marcel Delépine.

Par action, soit d'aldéhydes ou de cétones, soit d'anhydride carbonique sur les réactifs de Grignard des éthoxyénynes conjugués vrais $HC{\equiv}C{-}CH{=}C(R){-}OC_2H_5$, où $R = -CH_3$ (I), $-C_2H_5$ (II), $-C_3H_7$ (III), i-C_3H_7 (IV), on obtient avec de bons rendements des alcools

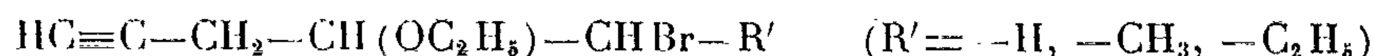


ou des acides



dans lesquels l'enchaînement éthoxyényne est conservé.

Nous avons montré que la préparation des éthoxyénynes conjugués vrais par déshydrohalogénation des éthers acétyléniques bromés



au moyen de l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide se faisait aisément (¹).

Ces éthoxyénynes peuvent être transformés en dérivés sodés par action de l'amidure de sodium (²), ou en réactifs de Grignard avec conservation de l'enchaînement éthoxyényne.

Les réactifs de Grignard, obtenus en faisant réagir l'éthoxyényne sur le magnésien du bromure d'éthyle selon la technique de Kroeger et Nieuwland (³), se prêtent aux synthèses classiques.

A. *Obtention d'alcools.* — A une solution de 0,45 mole de magnésien dans 200 cm^3 d'éther anhydre on ajoute de façon à maintenir le reflux 0,40 mole d'éthoxyényne. Une fois l'addition terminée, on maintient l'agitation et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthane. Le magnésien acétylénique ainsi obtenu est refroidi à — 15°C et additionné de la quantité stœchiométrique de propanal ou d'acétone. Pour obtenir l'alcool primaire on oppose au magnésien refroidi à — 35°C l'aldéhyde formique obtenu par chauffage du trioxyméthylène dans un courant d'azote. Après une nuit de repos, on hydrolyse, extrait à l'éther et sèche

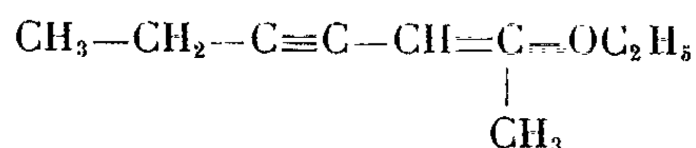
sur carbonate de potassium. L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. Les constantes physiques des produits obtenus et les positions des principales bandes d'absorption dans l'infrarouge (en cm^{-1}) que présentent les spectres des divers produits décrits sont rassemblés dans le tableau suivant :

$R^1 = R^2 = H$ (*a*) ; $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$ (*b*) ; $R^1 = R^2 = CH_3$ (*c*).

	Rdt (%).	É (°C/mm).	d^t_4.	n^t_D.	t (°C).	ν. >C—OH.	>C=C< conj.	HC≡C.	=C—O—.
I *a*.....	50	$83\text{-}85/_{0,5}$	0,9986	1,5086	23	3 380	2 220	1630	1234
I *b*.....	64	$90\text{-}92/_{0,5}$	0,9578	1,496	21	3 380	2 220	1630	1220
I *c*......	88	$80/_{0,7}$	0,9378	1,4891	25	3 380	2 220	1625	1220
II *a*.....	20	Point de fusion, 41°C				3 330	2 210	1615	1200
II *b*.....	84	$86\text{-}87/_{0,5}$	0,934	1,489	25	3 380	2 220	1630	1210
II *c*.....	79	$80\text{-}82/_{0,5}$	0,924	1,4807	26	3 390	2 220	1620	1210
III *b*....	81	$93\text{-}95/_{0,2}$	0,9284	1,4878	26	3 380	2 220	1620	1204
III *c*....	85	$72\text{-}74/_{0,3}$	0,9184	1,4792	22	3 380	2 220	1620	1200
IV *a*....	49	$87\text{-}88/_{0,5}$	0,9504	1,4919	26	3 340	2 220	1630	1220
IV *b*....	40	$101/_{0,5}$	0,937	1,4878	21	3 380	2 220	1615	1234
IV *c*....	89	$79\text{-}80/_{0,7}$	0,912	1,4775	22	3 350	2 220	1630	1230

La comparaison des spectres infrarouges de ces alcools avec ceux des éthoxyénynes originaux [1] met en évidence la conservation de l'enchaînement éthoxyényne, résultat que confirme l'examen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet.

En effet, le spectre de l'heptène-2 yne-4 $CH_3-CH_2-C{\equiv}C-CH{=}CH-CH_3$ en solution dans l'alcool absolu présente un maximum d'absorption à λ_{max} 225 mμ (ε = 11 500) alors que l'éthoxyényne



absorbe à 238 mμ (ε = 14 800). On observe donc un net effet bathochrome qu'on doit attribuer à la présence du groupement éthoxy directement lié au système conjugué [4]. La présence d'un groupement —OH sur le carbone en α de la liaison triple de l'enchaînement éthoxyényne conjugué devrait également se traduire par un faible effet bathochrome [4].

Pour les alcools décrits, les maximums d'absorption dans l'éthanol sont compris entre 239 et 244 mμ (ε de 13 000 à 16 500), résultats en accord avec les structures qui leur ont été attribuées.

B. *Obtention d'acides carboxyliques.* — Le réactif de Grignard de l'éthoxyényne est versé rapidement sur de la carboglace recouverte d'éther anhydre. On laisse revenir à température ambiante en agitant, puis on hydrolyse à l'acide sulfurique dilué. On traite séparément la phase aqueuse et la phase éthérée : les eaux sont acidifiées jusqu'à ce que l'acide organique

précipite et ce dernier est séparé par filtration. La phase éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau bicarbonatée. Les solutions aqueuses sont acidifiées jusqu'à précipitation de l'acide qui est séparé et joint à la fraction précédente. Les acides bruts sont enfin purifiés par recristallisation dans le tétrachlorure et la ligroïne.

			Masse moléculaire	
		°C.	trouvée.	théorique.
(1)	$HOOC—C\equiv C—CH=C(CH_3)—OC_2H_5$	89,5-90	155,4	154
(2)	$HOOC—C\equiv C—CH=C(C_2H_5)—OC_2H_5$	80,5	168,4	168
(3)	$HOOC—C\equiv C—CH=C(C_3H_7)—OC_2H_5$	92	183,9	182

Les courbes de titrage de ces acides sont analogues à celles d'acides forts. Le pk_a calculé par la formule d'Henderson-Hasselbach pour $HOOC—C\equiv C—CH=C(C_2H_5)—OC_2H_5$ est égal à $3,536 \pm 0,015$.

A côté des bandes caractéristiques des acides carboxyliques, les spectres infrarouges de ces corps présentent les bandes d'absorption de l'enchaînement éthoxyényne conjugué :

Massif entre 2 700 et 2 500 cm^{-1} (OH associés);

Bandes à 1670-1675 cm^{-1} ($>C=O$ fortement conjugué), 2190 cm^{-1} ($—C\equiv C—$ conjugué), 1595-1600 cm^{-1} ($>C=C<$ conjugué).

Dans l'ultraviolet on observe par rapport aux spectres des éthoxyénynes de départ un large effet bathochrome dû à la présence du groupement $—CO_2H$ directement lié au système éthoxyényne conjugué. En solution dans l'éthanol absolu les résultats suivants sont observés :

		λ_{max} (mμ).	ε.
(1)	$c = 0,8522.10^{-4}$	278	15 200
(2)	$c = 0,9062.10^{-4}$	279	14 600
(3)	$c = 0,9793.10^{-4}$	279	12 600

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1403.
(2) M. Bertrand, *Thèse de doctorat*, Marseille, 1959.
(3) J. K. Kroeger et J. A. Nieuwland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1861.
(4) E. A. Braude et F. C. Nachod, *Determination of organic structures by physical methods*, 1re partie, chap. IV.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. 2*
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rauvoxine et rauvoxinine, alcaloïdes oxindoliques des feuilles du* Rauwolfia vomitoria *Afz.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Pousset** et **Jacques Poisson**, transmise par M. René Fabre.

La rauvoxine et la rauvoxinine sont deux alcaloïdes isomères des feuilles du *Rauwolfia vomitoria* Afz. (Apocynacées) identifiés respectivement aux réserpiline-oxindoles A et B.

Une récente étude [1] des feuilles d'échantillons de *Rauwolfia vomitoria* Afz. récoltés en Afrique occidentale a montré la présence de six alcaloïdes : tétrahydro-alstonine, aricine, isoréserpiline, carapanaubine, rauvoxine et rauvoxinine. Les trois premiers sont des bases indoliques connues chez les *Rauwolfia*, possédant en commun le squelette hétéroyohimbane avec la même stéréochimie 3α, 15α, 20α, 19β [[2], [3]], les différences portant sur les substitutions du noyau indole. Le quatrième de formule $C_{23}H_{28}O_6N_2$ a déjà été isolé de l'*Aspidosperma carapanauba* Pichon [4] et identifié à l'isoréserpiline-oxindole B *IV* par corrélation [4] et synthèse à partir de la réserpiline *III* [5].

La rauvoxine et la rauvoxinine sont des bases nouvelles, isomères de la carapanaubine ($C_{23}H_{28}O_6N_2$, calculé %, C 64,47; H 6,59; N 6,54; Rauvoxine : trouvé %, C 64,08; H 6,70; N 6,53; Rauvoxinine : trouvé %, C 64,53; H 6,60) dont elles se rapprochent beaucoup par leurs constantes physiques (tableau I). Leurs spectres de masse sont superposables à celui de la carapanaubine et confirment le poids moléculaire de 428. On peut donc penser qu'on a affaire à une triade d'oxindoles stéréoisomères de formule plane *I*.

La confirmation en est fournie par oxydation de la réserpiline *III* à l'aide du tétraacétate de plomb suivant la méthode de Taylor [5]. On isole par chromatographie sur alumine du produit de la réaction 22 % d'acétoxy-7 réserpiline [5] amorphe [spectre infrarouge ($CHCl_3$) : bandes à ν 1755, 1705 et 1625 cm^{-1}; spectre R. M. N. : signal du groupe CH_3-CO à δ 2,05.10^{-6} [6]; spectre ultraviolet (éthanol) : maximums à λ 235 et 303 mμ]. Celle-ci chauffée en milieu méthanolique acétique donne un mélange de carapanaubine, rauvoxine et rauvoxinine séparables par chromatographie sur alumine et identifiables aux produits naturels (tableau I). Ces trois alcaloïdes présentent donc un squelette commun dérivé de celui de la réserpiline *III* avec la même stéréochimie en 15, 19 et 20, ces centres étant respectés lors des réactions précédentes [5].

Dans ces conditions, les différences de configuration sont limitées aux centres C-7 et C-3, ce dernier formant avec N-4 la charnière des deux cycles C et D. Des quatre isomères possibles, deux sont du type 3β [jonction C/D *cis* [7]] et rattachables à la réserpiline *III* et les deux autres

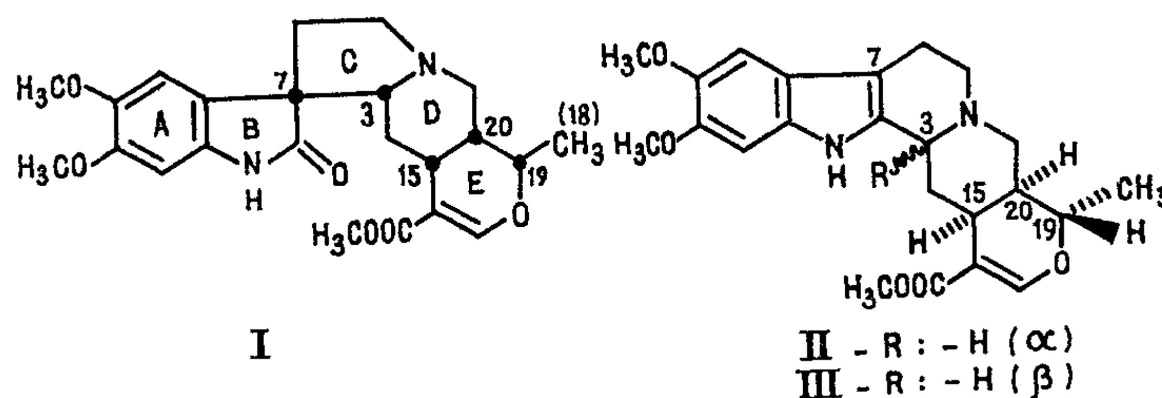
TABLEAU I.

Constantes physiques.

		Signaux du spectre R. M. N ([a]).								
		CH_3 (18).	$COOCH_3$.	*ind.* OCH_3.	H arom.	>N.H.	F (°C) ([b]).	(α) 578 ([c])	Ultraviolet ([d]).	Infra-rouge ([e]).
Carapanaubine	N ([f]) .	1,40	3,61	3,90-3,92	6,6 -6,76	9,21	218-219	−115	218 (4,44) 280 (3,70)	1710
	S	–	–	–	(un proton chacun)	–	219-220	−120	–	1714
Rauvoxine	N	1,23	3,61	3,88-3,90	6,6 -7,02	9,06	210	+ 98	»	
	S	–	–	–	(un proton chacun)	–	210-211	+ 97	–	
Rauvoxinine	N......	1,26	3,43	3,87-3,90	6,71 (deux protons)	9,80	203 201-202	+ 64 + 68	» –	1712
Réserpiline...........		1,32	3,72	3,86-3,92	6,87-6,93	8,30	Amorphe	−12	228 (4,5) 303 (4,0)	–
Isoréserpiline.........		1,39	3,71	3,84-3,88	6,75-6,87	7,75	212-213	−102	»	–

([a]) Dans $CDCl_3$ avec le T. M. S. comme référence. Déplacements en δ (10^{-6}). Appareil Varian A 60.
([b]) Microscope Köfler.
([c]) Dans $CHCl_3$ (C ∼ 1 %). Polarimètre électronique Zeiss.
([d]) Dans C_2H_5OH; λ_{max} en mμ (log ε).
([e]) Bande oxindolique en cm^{-1}.
([f]) N, produit naturel; S, produit hémisynthétique.

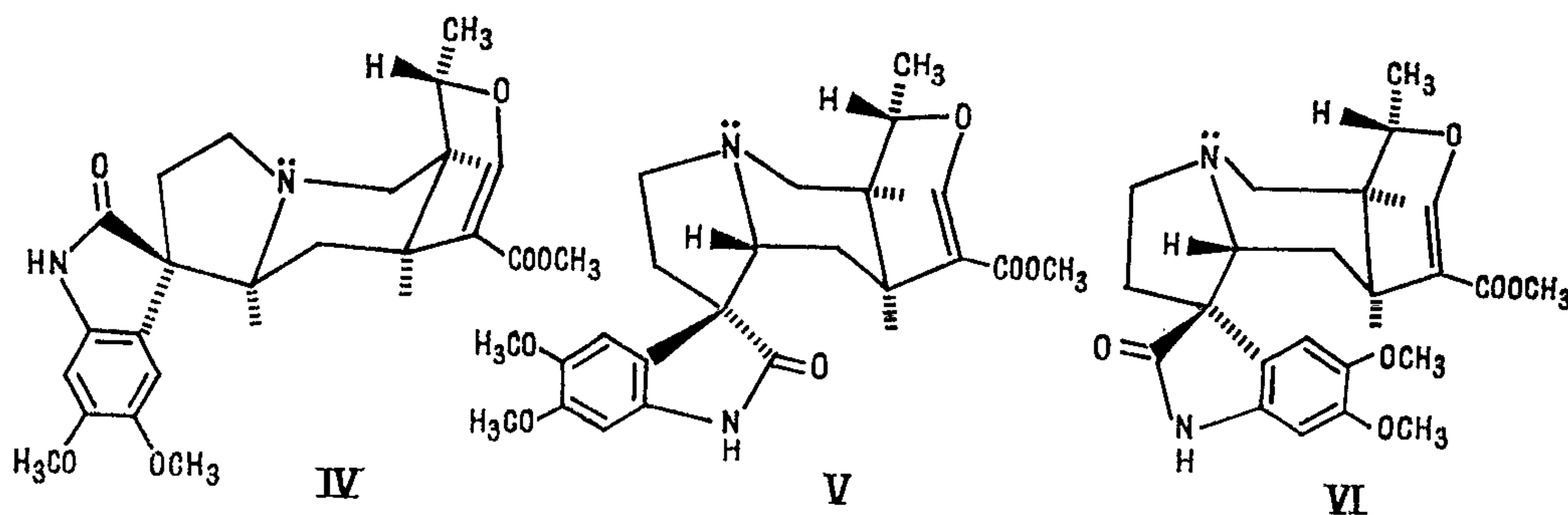
du type 3 α (jonction C/D *trans*) correspondant à l'isoréserpiline *II*, l'épimère en 3 de la réserpiline. D'autre part, il a été établi [([8]), ([9]), ([10])] que diverses bases oxindoliques présentent une isomérie « spiro » autour de C-7 avec existence de deux formes A et B ([8]) réciproquement transformables par équilibration en milieu acide (A → B) ou basique (B → A).



En milieu acétique (acide acétique pur, 2 h à reflux) la rauvoxine et la rauvoxinine donnent toutes deux un mélange constitué environ par 80 % de carapanaubine et 10 % de chacune d'elles. En milieu pyridinique (pyridine pure, 24 h à reflux) la rauvoxine donne 1/3 de rauvoxinine avec des traces de carapanaubine, le reste n'étant pas transformé. Par contre, la rauvoxinine aboutit à un mélange contenant 2/3 de rauvoxine avec aussi des traces de carapanaubine ([11]). La carapanaubine en milieu acide est partiellement transformée et l'on obtient un système analogue à celui

résultant du traitement de la rauvoxine et de la rauvoxinine. Par contre, elle n'évolue pratiquement pas dans la pyridine. La rauvoxine et la rauvoxinine formant donc un couple AB (rauvoxine forme A, rauvoxinine forme B) confirmé en comparant leur différence de rotation moléculaire (D. R. M.) avec celles de divers couples d'oxindoles connus [exemple : D. R. M. rauvoxine (A) — rauvoxinine (B) = — 145° (chloroforme); D. R. M. isomitraphylline (A) — mitraphylline (B) = — 84°, d'après (8)].

L'obtention d'une notable quantité de carapanaubine lors de l'équilibration acide amène à envisager qu'à l'épimérisation en 7 se superpose une épimérisation en 3. On sait que celle-ci se produit avec certaines bases indoliques du type « alloyohimbane » (exemple : réserpine) en faveur de la forme 3 α (13). Cet équilibre se retrouve chez les hétéroyohimbanes correspondants : la réserpiline *III* et l'isoréserpiline *II* donnent l'une comme l'autre un mélange isoréserpiline-réserpiline 2/1.



A l'appui, vient une constatation faite selon laquelle, lors du réarrangement de l'acétoxyréserpiline en oxindoles, il se forme d'abord rapidement la rauvoxine et la rauvoxinine, puis ensuite la carapanaubine.

On peut donc conférer la configuration 3 α à la carapanaubine — ce qui est en accord avec sa structure d'isoréserpiline oxindole B *IV* (5) — et 3 β à la rauvoxine et la rauvoxinine. Celles-ci correspondent donc à la réserpiline et doivent être identifiées respectivement aux réserpiline-oxindoles A *V* et B *VI*. Une confirmation est tirée de la comparaison de leurs spectres de R. M. N. avec ceux de la réserpiline et de l'isoréserpiline en particulier au niveau du signal correspondant au méthyle en 18 (tableau I).

Il est remarquable que les six alcaloïdes isolés des feuilles du *Rauwolfia vomitoria* possèdent un enchaînement voisin avec la même stéréochimie en 15, 19 et 20, ceci impliquant une étroite liaison biogénétique.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. B. Patel, J. M. Rowson, J.-L. Pousset et J. Poisson, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1964 (à paraître).

(2) J. E. Saxton, *in* R. H. F. Manske, *The Alkaloids*, Acad. Press, New York, VII, 1960, p. 90.

(3) J. Poisson, *Ann. Chim.*, 1964 (sous presse).

([4]) B. GILBERT, J. AGUAYO BRISSOLESE, N. FINCH, W. I. TAYLOR, H. BUDZIDIEWICZ, J. M. WILSON et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1523.

([5]) N. FINCH, C. W. GEMENDEN, I. HSIU-CHU-HSU et W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1520.

([6]) Dans le deutérochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Appareil Varian A 60.

([7]) Définie à partir des orientations relatives du proton en 3 et du doublet électronique libre de N-4 avec référence aux quinolizidines ([12]).

([8]) N. FINCH et W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3871.

([9]) J. C. SEATON, M. D. NAIR, O. E. EDWARDS et L. MARION, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1035.

([10]) J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 650.

([11]) Les proportions des produits de la réaction ont été estimées par chromatographie en couche mince sur Silicagel G Merck (éluant $CHCl_3$ + méthanol) en présence de témoins

([12]) F. BOHLMANN, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1798.

([13]) E. WENKERT et L. H. LIU, *Experientia*, 11, 1955, p. 302.

(Laboratoire de Pharmacie galénique
de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris.)

MINÉRALOGIE. — *Données préliminaires sur les constituants profonds des minerais uranifères et vanadifères de Mounana (Gabon).* Note (*) de MM. **Jacques Geffroy, Fabien Cesbron** et **Paul Lafforgue**, transmise par M. Marcel Roubault.

Au-dessous de la zone oxydée à vanadates jaunes d'uranium, il y a dissociation minéralogique entre les deux métaux : le minerai profond comporte pechblende et coffinite d'une part; karélianite, montroséite et roscoélite d'autre part. Dans la zone intermédiaire, la duttonite et la corvusite semblent être des produits de reprécipitation en milieu réducteur.

Le gisement de Mounana (Gabon), exploité par la Compagnie des Mines d'Uranium de Franceville, a été découvert en 1956. C'est un amas de 150×40 m de section horizontale, allongé Nord - Nord-Ouest, reconnu sur 150 m en profondeur et localisé au toit d'une faille Nord - Nord-Ouest à fort pendage Est dans les grès grossiers du Francevillien inférieur (Précambrien moyen). La faille met en contact le Francevillien (à l'Est) avec le môle de granite d'anatexie du Chaillu (à l'Ouest) [(1), (2)].

De la surface (cote : 420 m) à la profondeur de 40 m environ, le minerai, oxydé, comprend des minéraux jaunes à la fois uranifères et vanadifères :

— *Francevillite* $(UO_2)_2(VO_4)_2(Ba, Pb)\,5H_2O$ orthorhombique (3);

— *Vanuralite* $(UO_2)_2AlOH(VO_4)_2\,8H_2O$ monoclinique (4);

avec trois minéraux en cours d'étude, qui sont des vanadates hydratés d'uranium, d'uranium et de baryum, et d'aluminium. On observe également de l'uranocircite, de la chalcolite, de la renardite, de la chervétite ($Pb_2V_2O_7$), de la brackebushite (5) et de la vanadinite. Parmi les minéraux à uranium hexavalent, citons aussi l'uranopilite et la johannite, produits de néoformation dans les travaux miniers.

Vers le niveau —40 m, on passe aux « minerais noirs » et il y a dissociation, du point de vue minéralogique, entre uranium et vanadium. Une colonne à vanadium dominant existe d'ailleurs au milieu de l'amas. Nous avons examiné des échantillons à uranium dominant, d'autres à vanadium dominant, les deux métaux coexistant souvent. Vu la petite taille des plages — en général inférieure à 0,5 mm —, les constituants ont été repérés et différenciés en section polie, prélevés puis identifiés par microchimie et diffraction des rayons X.

A. Échantillons surtout uranifères. — Ils sont caractérisés par la *pechblende* dominante et la *coffinite* accessoire, associées à des matériaux asphaltiques, avec des sulfures de plomb, zinc et cuivre. Le tout, associé à des phyllites, constitue le ciment du grès, dont les grains quartzeux sont pénétrés, à leur périphérie, de cristaux trapus de barytine. La pechblende concrétionnée forme des couronnes continues aux grains quartzeux et constitue parfois tout le ciment. Localement, dans les phyllites, on voit des gouttelettes de matériau asphaltique et de petites plages de coffinite.

Les sulfures de fer (pyrite, marcasite, melnicovite), la galène, la blende (claire, pauvre en fer), la chalcopyrite et la chalcocite contribuent, en moulant la pechblende, à la composition du ciment. Mais souvent, ils remplissent plus ou moins complètement des fractures qui recoupent franchement le grès uranifère.

B. ÉCHANTILLONS SURTOUT VANADIFÈRES. — L'allure du grès est souvent différente de celle décrite ci-dessus : les grains de quartz sont « nourris », si bien que le grès peut paraître compact au microscope. Trois minéraux vanadifères dominent : la karélianite, la montroséite et la roscoélite. Comme dans les échantillons uranifères, ils sont associés aux sulfures de fer, plomb, zinc et cuivre. La barytine est rare ou absente.

Karélianite, V_2O_3 rhomboédrique. — Cette espèce a été récemment décrite ([6]) dans le gisement d'Outokompu (Finlande), très différent de Mounana : à Outokompu en effet, la minéralisation, principalement cuprifère avec nickel et cobalt accessoires, est d'origine controversée, mais montre une paragenèse typique de haute température, ce qui ne semble pas le cas à Mounana (blende claire, chalcopyrite sans exsolutions, melnicovite, pechblende concrétionnée, conservation des hydrocarbures). La karélianite de Mounana montre un diagramme de poudre identique à celui du minéral d'Outokompu : raies principales à 1,70, 2,71, 2,48 et 1,83 Å. En section polie, les plages, dépassant rarement 0,5 mm, sont englobées dans les phyllites du ciment (notamment dans la roscoélite) ou noyées dans le quartz. D'un gris orangé en lumière naturelle, avec un pouvoir réflecteur voisin de 18 %, elle est légèrement pléochroïque. Entre nicols croisés, elle polarise du rouge brique au gris noir. Les contours des plages sont souvent quelconques; mais dans le quartz, le minéral apparaît en aiguilles lancéolées, groupées en éventail ou associées suivant trois directions à 60°. Souvent, la karélianite corrode et remplace la pyrite.

Montroséite, VO (OH), orthorhombique. — Ici, raies principales à 2,62, 4,27, 2,46 et 3,39 Å. En sections polies, plages quelconques et dans les phyllites, sections allongées à bouts rectangulaires. Des filonnets de montroséite traversent la karélianite et semblent souvent la remplacer. En lumière réfléchie naturelle, le minéral est gris avec, par rapport à la karélianite, un pouvoir réflecteur un peu plus bas et une couleur gris bleuté. Le pléochroïsme de réflexion est faible; entre nicols croisés, les cristaux et agrégats polarisent vivement du gris jaune lumineux au brun noir.

Roscoélite (hydromica vanadifère). — Caractérisée par microchimie : présence de vanadium abondant, et aux rayons X : deuxième raie très intense à 4,54 Å, ce qui la distingue de la muscovite. Elle constitue une part importante du ciment, où elle moule la karélianite et la montroséite. En lumière réfléchie, aspect et pouvoir réflecteur moyen voisins de ceux

d'une séricite, mais fort pléochroïsme de réflexion dans les gris. Entre nicols croisés, polarisation vive dans les gris.

Outre ces trois espèces dominantes, il existe un oxyde hydraté de vanadium tétravalent, encore à l'étude.

Par ailleurs, à partir du niveau — 40 m et au-dessous, des veinules, larges de quelques millimètres, recoupent le grès à minéraux noirs vanadifères. Le remplissage comprend la duttonite et un minéral du groupe de la corvusite, isolés ou associés. Dans ce dernier cas, la duttonite apparaît aux épontes, la corvusite dans l'axe. Les deux minéraux, en lamelles à clivages micacés implantées perpendiculairement aux épontes, sont souvent interpénétrés, mais bien distincts.

Duttonite, $VO(OH)_2$ monoclinique. — Raies principales à 4,42, 3,61, 1,83 et 2,48 Å. Le minéral est jaune verdâtre à vert sombre. En lumière réfléchie naturelle, pouvoir réflecteur bas, avec fort pléochroïsme dans les gris. Le clivage (100) est très apparent. Entre nicols croisés, la polarisation, nette, se superpose à de vives réflexions internes d'un jaune lumineux.

« *Corvusite* », $(V_2O_4)(V_2O_5)_6xHO$ monoclinique. — Raies principales à 14, 3,52, 2,36 et 2,83 Å. Lamellaire, vert bleu sombre. En section polie, pouvoir réflecteur bas mais supérieur à celui de la duttonite. Pléochroïsme de réflexion violent dans les gris brun. Entre nicols croisés, teinte bleue sur le clivage. Perpendiculairement à celui-ci, polarisation intense dans les gris, avec réflexions internes d'un vert éclatant.

Dans certaines veinules, la corvusite recouvre de la limonite concrétionnée : V^{5+} a précipité après Fe^{3+}.

Duttonite et corvusite résultent probablement d'une précipitation, en milieu profond réducteur, à partir de solutions vanadifères descendues des niveaux plus élevés; elles sont assimilables à des produits de cémentation.

Nous ne prétendons pas donner ici une liste complète des minéraux profonds de Mounana. La poursuite des études permettra sans doute de caractériser de nouvelles espèces et de préciser les caractères optiques de celles déjà identifiées.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) F. KERVELLA, *Bull. Inf. Sc. Tech. C. E. A.*, nos 16, 17, 18 et 19, 1958.

(2) X. DES LIGNERIS et J. BERNAZEAUD, *Bull. Inf. Sc. Tech. C. E. A.*, no 38, 1960.

(3) G. BRANCHE, M.-E. ROPERT, F. CHANTRET, B. MORIGNAT et R. POUGET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 89.

(4) G. BRANCHE, P. BARIAND, F. CHANTRET, R. POUGET et A. RIMSKY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5374.

(5) P. BARIAND, F. CHANTRET, R. POUGET et A. RIMSKY, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 2, 1963.

(6) J. V. P. LONG, Y. VUORELAINEN et O. KUVO, *Amer. Min.*, 47, 1963, p. 33.

(*C. E. F. N. A. R.*, B. P. 6, *Fontenay-aux-Roses* (*Seine*).

GÉOLOGIE. — *Les gneiss du domaine briançonnais ligure. Existence d'une unité charriée, disjointe, à matériel cristallophyllien.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch**, présentée par M. Jean Orcel.

Les deux ensembles gneissiques (gneiss à biotite avec amphibolites et gneiss du type gneiss de Nucetto) que j'ai proposé de distinguer dans le domaine briançonnais ligure, du seul point de vue pétrographique, sont aussi nettement séparés du point de vue structural.

Position structurale des massifs de gneiss du type gneiss de Nucetto. — Les auteurs qui ont effectué des levers cartographiques de certains de ces massifs (M. Airoldi et S. Conti) ont remarqué que les gneiss sont situés *sous* les schistes du Permo-Carbonifère. Mes propres levers confirment cette situation.

Si, par exemple, on monte, rive gauche du Tanaro, le long de la bordure méridionale du massif triasique de Prancisa, en amont de Bagnasco, on observe aisément l'association de conglomérat quartzeux avec les schistes noirs qui les surmontent. Ces conglomérats, qui contiennent peu de yeux de feldspath, sont en continuité avec les « gneiss » du massif de Lisio, riches en porphyroblastes.

Dans la région de Perlo ou de Murialdo, des gneiss analogues affleurent en petits pointements peu étendus sous les mêmes schistes noirs chlorito-albitiques. Là encore, l' « enracinement » sur place de ces gneiss est manifeste.

Ainsi la métasomatose potassique s'est manifestée *in situ* dans une série, à tendance gréseuse et conglomératique, subordonnée à la série des schistes noirs albitiques à chlorite et chloritoïde.

Position structurale du massif de Calizzano-Bardineto. — Notons tout d'abord que les gneiss occupent une situation géographique élevée par rapport aux schistes qui les entourent. Diverses hypothèses, toutes aussi peu satisfaisantes, ont été proposées, comme je l'ai signalé, pour expliquer cette situation.

Il n'est pas possible de considérer les gneiss comme représentant le socle antécarbonifère en place, car il n'existe aucun faciès transgressif sur le pourtour du massif, ni dans le Carbonifère ni dans le Permien.

L'hypothèse d'un horst de gneiss est incompatible avec le dessin cartographique des contours du massif, dessin qui impliquerait, si l'on adoptait cette hypothèse, une série de failles bordières curvilignes et refermées sur elles-mêmes.

On a invoqué (S. Conti) un métamorphisme d'âge hercynien, avec anatexie, réalisé *in situ* au sein de la série permo-carbonifère ainsi localement transformée. Mais cette conception est difficile à concilier avec le « saut » brutal et sans transition qui existe ici entre le degré de méta-

morphisme des gneiss et celui des schistes permiens et carbonifères encaissants. Ces derniers ont subi uniquement le métamorphisme alpin avec les paragenèses classiques à albite, chlorite, chloritoïde, stilpnomélane et glaucophane. On n'y dénote aucune trace d'un métamorphisme tardif hercynien. On conçoit alors assez mal qu'un métamorphisme de cette époque puisse être responsable de la juxtaposition de gneiss à biotite et d'amphibolites, avec des roches non métamorphiques.

Au demeurant, la réalité du *repos en contact anormal des gneiss* sur les schistes est bien marquée par l'existence de petits « *lambeaux de poussée* » empruntés à la série mésozoïque et coincés entre les gneiss et les schistes. On peut observer de tels lambeaux sur tout le pourtour du massif; ce sont des écailles de quartzites werféniens : près de Casa Colorini (entre Vetria et Pasquale) entre gneiss et Carbonifère; au voisinage de Vetria; en bordure de la Bormida, au Sud du confluent avec le Rio Nero; au-dessus de Valsorda (cet affleurement a déjà été bien noté par A. Airoldi qui montre parfaitement, sur la coupe qu'il en donne que le gneiss repose sur le Werfénien); au voisinage de la galerie de recherche (pour les minerais plombifères) creusée au-dessus de la Casa del Bandito au Nord de Valsorda : dans cette dernière écaille des calcschistes chloriteux d'âge présumé crétacé accompagnant les quartzites; dans la vallée du Rio Roncomarso : la nouvelle route qui est destinée à joindre Calizzano et Garessio recoupe au voisinage de la Casa Costamora un affleurement de quartzites werféniens très écrasés servant de substratum au gneiss.

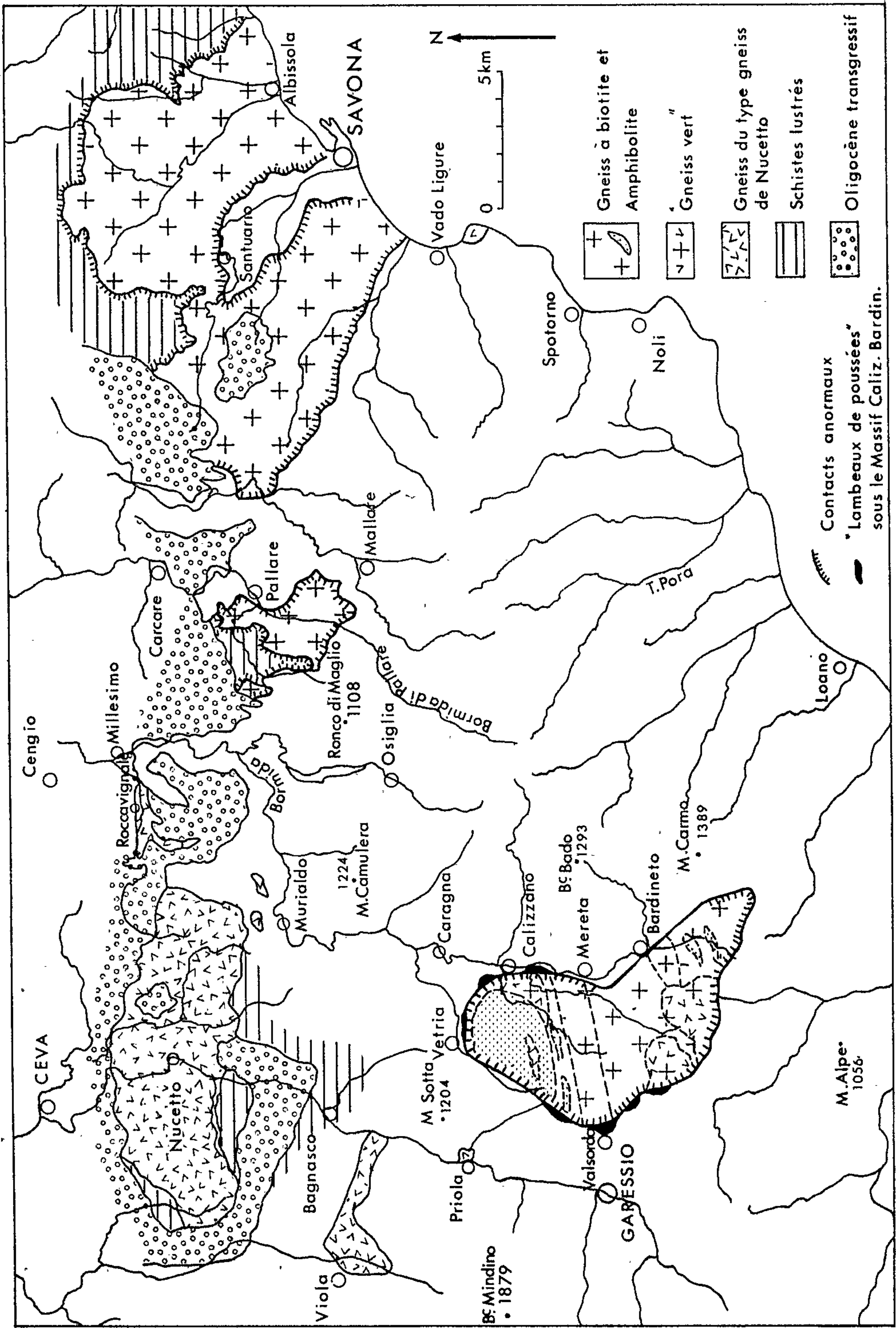
Le gneiss de Calizzano-Bardineto vient en repos anormal sur des terrains de nature et d'âge variés. Au Nord, entre Vetria et Calizzano, les gneiss reposent sur le Carbonifère productif (Westphalien supérieur) alors que sur le reste de son pourtour ils surmontent des schistes chloriteux satinés verts ou violets du Permien.

La surface de contact anormal recoupe indifféremment les structures internes au massif gneissique. Ces structures approximativement Ouest-Sud-Ouest—Est-Nord-Est sont marquées par des alignements de bancs d'amphibolite ainsi que par des passées de faciès différents dans les gneiss à biotite.

Leur cisaillement amène ainsi, au Nord, les amphibolites du Monte Spinarda sur les schistes permiens tandis que, dans la partie médiane, différents faciès de gneiss à biotite et au Sud les « gneiss verts » reposent, soit sur le Permien, soit sur le Carbonifère.

Ces observations permettent d'ailleurs de noter que les « gneiss verts » résultent manifestement d'une métasomatose antérieure au charriage du massif de Calizzano-Bardineto. Elle pourrait ainsi être d'âge hercynien ou antérieure.

Existence d'un ensemble de massifs à matériel cristallophyllien charriés sur le domaine briançonnais ligure. — Il est donc bien démontré que le


Albissola
SAVONA
N
0
5km
Vado Ligure
Santuario
Spotorno
Noli
Mallare
Pallare
Carcare
T.Pora
Ronco di Maglio
1108
Bormida di Pallare
Millesimo
Cengio
Osiglia
Loano
Roccavignale
Bormida
Bc Bado
1293
M.Carmo
1389
1224
M.Camulera
Murialdo
Bardineto
Caragna
Calizzano
Mereta
CEVA
Vetria
M. Sotta
1204
Nucetto
M. Alpe
1056
Bagnasco
Priola
Valsorda
GARESSIO
Viola
Bc Mindino
1879
Gneiss à biotite et Amphibolite
"Gneiss vert"
Gneiss du type gneiss de Nucetto
Schistes lustrés
Oligocène transgressif
Contacts anormaux
"Lambeaux de poussées" sous le Massif Caliz. Bardin.

massif de Calizzano-Bardineto est un klippe posé sur les séries paléozoïques propres du domaine briançonnais ligure. L'âge de la mise en place ne peut être qu'alpin car des lambeaux de série mésozoïque sont coincés sous ce massif gneissique.

Une comparaison s'impose entre ce massif de Calizzano-Bardineto et le massif de Savona dont P. Termier, après G. Rovereto, avait clairement montré la position en recouvrement sur le Permien et le Carbonifère. Une « fenêtre » tectonique, la fenêtre du Sanctuaire de Savona, en rend d'ailleurs le charriage encore plus manifeste que pour le massif de Calizzano-Bardineto.

En ce qui concerne le massif de Pallare, la cartographie qui résulte de mes propres levers est dans l'ensemble peu différente de celle donnée par S. Conti. Elle indique nettement que les gneiss viennent reposer sur les schistes permo-carbonifères : ainsi dans la haute vallée du Rio Fossacrosa le contour du massif dessine un grand rentrant vers l'amont de telle sorte que le contact gneiss-schistes chloriteux est voisin de l'horizontale et que les gneiss constituent les sommets.

Ainsi, ces trois massifs, de nature pétrographique identique, sont tous les trois dans une même position structurale, c'est-à-dire charriés *sur* le Permo-Carbonifère du briançonnais ligure. Ils constituent des éléments, disjoints lors même, sans doute, de leur mise en place, d'une unité tectonique bien individualisée.

Le massif de Pallare et celui de Savona sont surmontés par les Schistes lustrés et par les écailles triasiques qui leur sont associées.

S. Franchi, puis P. Termier et plus récemment C. Kerez, l'ont bien vu, pour le massif de Savona. Dans la région de Pallare, S. Conti a aussi remarqué, et j'ai pu l'observer à nouveau, que les gneiss sont recouverts par les Schistes lustrés avec leurs ophiolites et par des paquets disloqués de Trias siliceux ou calcaréo-dolomitique.

Il est donc logique de rechercher, pour les gneiss qui apparaissent coincés entre le briançonnais ligure et la nappe des Schistes lustrés, une patrie interne par rapport au briançonnais ligure. Plusieurs hypothèses peuvent être présentées entre lesquelles, en l'état, il est difficile de choisir. On peut penser que ce matériel cristallophyllien représente des témoins de la marge interne du bassin permo-carbonifère ligure. On peut aussi imaginer qu'il provient d'une ride interne du bassin dans lequel se sont déposés les futurs Schistes lustrés, reprenant en cela une des hypothèses présentées par M. Lemoine et A. Michard soucieux d'interpréter la dualité de l'ensemble des Schistes lustrés dont une partie contient des ophiolites (sans brèches) et l'autre des brèches (sans ophiolite).

(*) Séance du 29 juin 1964.

(*École Normale Supérieure.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte de puissantes formations volcano-sédimentaires et conglomératiques dans la Série métamorphique de M'Bout (Mauritanie méridionale).* Note (*) de MM. **Georges Rocci** et **Roger Lille**, transmise par M. Marcel Roubault.

La Série épimétamorphique de M'Bout définie par L. Renaud ([1]) comme faisant partie de la Série de Bakel-Akjoujt, affleure suivant une zone méridienne de 60 km de large au Nord du fleuve Sénégal, dans la région du Guidimaka dans la partie méritionale de la République Islamique de Mauritanie.

Son relief, fortement pénéplané, comporte deux unités distinctes. A l'Ouest de la localité de M'Bout, une série de chaînons parallèles, très rectilignes et de direction Nord-Sud forment les monts Wa-Wa. A l'Est et au Sud de M'Bout, les reliefs sont au contraire très irréguliers, les affleurements rocheux dessinant des structures sinueuses qui viennent se mouler sur le socle récemment mis en évidence par l'un de nous ([2]), selon un contact tectonique ([3]).

L'étude de la Série de M'Bout, autrefois considérée comme essentiellement schisteuse et gréseuse ([4]), fut reprise par L. Renaud ([1]) qui y distingua un ensemble de quartzites s'opposant à un complexe schisteux, sans préciser les relations mutuelles de ces unités.

De nouvelles études approfondies menées dans cette région permettent désormais de préciser la succession des formations de M'Bout dont l'apparence isoclinale à pendages assez réguliers vers l'Ouest est due à une suite de plis fortement déversés vers l'Est.

Dans l'ensemble, la Série de M'Bout est constituée d'une séquence unique de type essentiellement détritique, dont un léger métamorphisme de type épizonal, n'a pas masqué les principaux caractères.

Les successions les plus représentatives sont les suivantes :

1. Au Sud, dans la Montagne d'Artémou et en particulier le long de l'oued Niomel, les niveaux se superposent ainsi de haut en bas :

— *Quartzites massifs*, de teinte rose pâle, plus ou moins limonitiques, localement parcourus de filonnets de quartz laiteux et pouvant comporter de minces niveaux ferrugineux. Ces roches dures forment corniche.

— *Quartzschistes et grès micacés*, de teinte mauve, à débit plus ou moins schisteux suivant la teneur en phyllites, souvent plissotés.

— *Séricitoschistes*, à éclat satiné, de teinte bleue ou verte, finement micacés. Les alternances millimétriques de bandes claires et sombres sont fréquentes. Ces schistes sont localement très peu métamorphiques et se présentent sous un faciès à caractère flysch où les lits finement gréseux

de quelques millimètres à quelques centimètres alternant avec des lits argileux. Un *graded-bedding* y a été observé.

— *Métaarkoses* de faible granularité à passées grauwackeuses et intercalations de conglomérats.

— *Conglomérats* à galets étirés bien roulés, à ciment grésoschisteux et un peu calcareux, en puissantes assises de plusieurs dizaines de mètres. Les galets ont des dimensions qui varient du millimètre à plusieurs centimètres suivant les bancs, chaque lit étant bien granoclassé. On y trouve un échantillonnage assez complet des éléments du socle qui affleure à l'Est de la Montagne d'Artémou : granites à biotite, granites à muscovite, granodiorites, roches vertes, microquartzites, etc. Les galets sont peu ou pas transformés (albitisation partielle) et le ciment montre des recristallisations de séricite, de quartz et d'épidote.

On aura noté que ces conglomérats ont des caractères bien tranchés : ils sont polygéniques, assez bien classés et ils s'affinent vers le haut, représentant ainsi une partie de la séquence positive que constitue l'ensemble de la succession reconnue. Il s'agit donc d'une *série détritique continue* d'abord grossière, riche en feldspaths, puis devenant de plus en plus fine en même temps que les phyllites remplacent les éléments feldspathiques. Les niveaux terminaux sont représentés par une accumulation d'arénites parfaitement purifiées, ne laissant subsister que le quartz et quelques minéraux accessoires tels que zircon et tourmaline bleu vert. Enfin, le métamorphisme qui a affecté ces sédiments est très léger, le sous-faciès à chlorite du faciès schiste vert d'Eskola étant seul atteint.

Du fait de la complexité du plissement, l'épaisseur de la série est difficile à évaluer. Une puissance constamment inférieure à 1000 m semble probable.

2. Plus au Nord, dans la région de Bidiské-Djajibiné, il est possible de suivre l'évolution des structures d'Artémou et à l'aide de l'excellent repère constitué par les quartzites massifs et les quartzschistes sous-jacents, de constater que :

— les conglomérats deviennent lenticulaires;

— la partie inférieure de la série est envahie progressivement par des formations volcano-sédimentaires puissantes.

Ces sédiments volcanogènes se présentent comme des intercalations au milieu des grès schisteux et des schistes, de passées grossières très feldspathiques tantôt basiques, surtout vers la base de la série, tantôt acides, ce faciès étant dominant.

Les roches volcano-sédimentaires basiques sont des calcschistes ou chloritoschistes noduleux, présentant parfois une texture ophitique résiduelle, à composition diabasique, où dominent des phénocristaux de plagioclases altérés.

Les faciès acides sont des tufs quartzo-feldspathiques où des lits quartzo-phylliteux assez bien classés alternent avec des passées de plusieurs centimètres à plusieurs décimètres, riches en feldspaths subautomorphes ou esquilleux, mais à bords corrodés, enveloppés de séricite ou de calcite néoformées. Il s'agit essentiellement de plagioclases montrant des associations de macles complexes, transformés en albite. Certains phénocristaux sont d'anciens feldspaths potassiques albitisés, caractéristiques par leurs macles polysynthétiques inachevées. Ces tufs ont donc une composition dacitique ou rhyolitique.

3. Plus au Nord encore, le long des pistes de M'Bout à Soufa et de M'Bout à Laouessi, les formations volcano-sédimentaires interstratifiées dans la série détritique de M'Bout, sont très largement représentées par des sortes de leptynites blanches (métarhyolites) et surtout par des bancs très durs d'une roche porphyrique grise à feldspaths plagioclases de plusieurs millimètres de diamètre et à quartz globuleux, véritable rhyolite à peine étirée et recristallisée.

Les faciès volcano-sédimentaires reposent généralement sur le socle et peuvent se substituer à la majeure partie de la série, les quartzites massifs disparaissant à leur tour dans la région de M'Bout.

4. Dans les monts Wa-Wa, on retrouve la même succession que dans les coupes précédentes. Les conglomérats ont disparu. En revanche les faciès volcano-sédimentaires surtout basiques avec des métabasaltes se développent notamment dans la partie septentrionale du massif. De plus, les structures tectoniques étant plus resserrées sont plus profondes et nous avons pu observer, en position synclinale, au-dessus des quartzites massifs, des séricitoschistes surmontés par des calcaires cristallins gris ou beiges, plus ou moins bréchoïdes et parfois microplissés, si bien que leur puissance est indéterminée.

Conclusion. — 1. La succession stratigraphique de la Série de M'Bout peut être établie de la manière suivante, du haut vers le bas :

Calcaires cristallins;
Quartzites schisteux et séricitoschistes;
Quartzites massifs (niveau repère);
Quartzschistes }
Séricitoschistes } Faciès volcano-sédimentaire.
Conglomérats }

2. Schistes et quartzites avaient été reconnus précédemment [(1), (4)]. Les calcaires furent découverts par L. Bourguet (5). *Deux éléments nouveaux très importants sont mis en évidence dans la Série de M'Bout : les conglomérats et les formations volcano-sédimentaires, tous deux situés à la partie inférieure de la séquence.* Le rôle de ces deux formations tant du point de vue sédimentologique qu'historique est de première importance.

En effet, la présence à la base de la Série, dans sa partie méridionale, de puissantes assises détritiques très grossières, dans lesquelles on retrouve les éléments du socle du Guidimaka indique que celui-ci n'était pas pénéplané et grâce à des paléoreliefs accidentés, fournissait les matériaux détritiques au bassin de sédimentation de M'Bout. Toutefois dans l'état actuel de nos connaissances, il ne nous est pas possible de préciser davantage l'origine de ces conglomérats.

Les faciès volcano-sédimentaires semblent remplacer, vers le Nord, ces dépôts grossiers. D'après les coupes et les levés cartographiques, ils sont situés à l'extrême base de la Série et sont largement transgressifs sur le socle. Leur épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de mètres. *La sédimentation a donc débuté, localement, par de puissantes manifestations volcaniques dont les produits d'émission sont venus se mélanger aux dépôts détritiques.*

3. Cet aspect particulier n'est pas localisé à la région de M'Bout, puisque au Sud, et dans le prolongement structural de la Série de M'Bout, J. P. Bassot [6] a décrit au Sénégal oriental des faciès analogues dans diverses séries régionales, dont la Série de Bakel que L. Renaud rattache, avons-nous dit, aux formations présentement décrites. Par ailleurs, C. Bois [7] a fait, dans la région de la Falémé, des observations analogues. Enfin, pour ne citer que les formations géographiquement les plus proches du Guidimaka, R. Trompette [8] a découvert récemment, des faciès volcano-sédimentaires au Tamkarkart, très au Nord de M'Bout, mais dans des formations qui semblent se rapprocher de celles de la Série de M'Bout.

Nous pouvons donc conclure à la généralité des formations volcano-sédimentaires dans les séries de la bordure occidentale de la Synéclise de Taoudeni que J. Sougy [9] groupe dans l'ensemble tectonique des Mauritanides.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) L. Renaud, *Mémoires du B. R. G. M.*, n° 5, 1961.
(2) G. Rocci, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3200.
(3) R. Dars et J. Sougy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6195.
(4) F. Jacquet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1937, p. 4.
(5) L. Bourguet, B.U.R.G.E.A.P., Rapport 232, 1957.
(6) J.-P. Bassot, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1963.
(7) C. Bois, Mission Sud-Bakel, Rapport B. R. G. M., 1961.
(8) R. Trompette, *Reconnaissance géologique de Tamkarkart*, B. R. G. M., Dakar, 1963.
(9) J. Sougy, *Geol. Soc. America*, 73, 1962, p. 871.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Nancy* et *Bureau de Recherches géologiques et minières, Dakar.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de différentes fractions d'acides humiques extraites d'un podzol humo-ferrugineux développé sur sable quartzeux.* Note (*) de M. **Christian Juste** et Mme **Paulette Dureau**, présentée par M. Jean Orcel.

Les spectres infrarouges des acides humiques bruns et gris de l'horizon A_1 d'un podzol sont sensiblement identiques. Les bandes caractéristiques du quartz pur apparaissent dans la fraction acides humiques gris des horizons A_2, B_1 et B_2, ce qui témoigne de l'inclusion de ce minéral sous forme d'impureté dans la fraction la plus polymérisée des acides humiques.

Duchaufour et Jacquin [1] ont récemment mis au point une technique de fractionnement de la matière organique humifiée d'un sol, basée sur l'utilisation d'un réactif d'extraction constitué par une solution de pyrophosphate de sodium, additionnée ou non de chlorure de sodium; dans cette technique, l'échantillon de sol subit quatre extractions : les deux premières sont réalisées à l'aide de la solution de pyrophosphate additionnée de NaCl, elles libèrent les acides humiques correspondant aux acides humiques bruns (acides peu polymérisés et peu ou pas liés à la fraction minérale du sol); les deux dernières extractions sont réalisées à l'aide de la solution de pyrophosphate sans chlorure de sodium, elles libèrent les acides humiques correspondant sensiblement aux acides humiques gris (acides très polymérisés et fortement liés à la fraction minérale du sol).

Cette technique d'extraction sélective a été appliquée à la matière organique des différents horizons de podzols humo-ferrugineux développés sur des sables quartzeux de la région landaise. Il s'agit de podzols classiques formés sous un couvert à dominante de pins maritimes et d'éricacées, et dans lesquels les horizons sont nettement différenciés.

Les acides humiques extraits ont été séchés à l'étuve à 60°C durant 48 h et examinés, après broyage, sous forme de pastilles de KBr (1 mg de substance pour 100 mg de KBr) à l'aide d'un appareil à optique de NaCl.

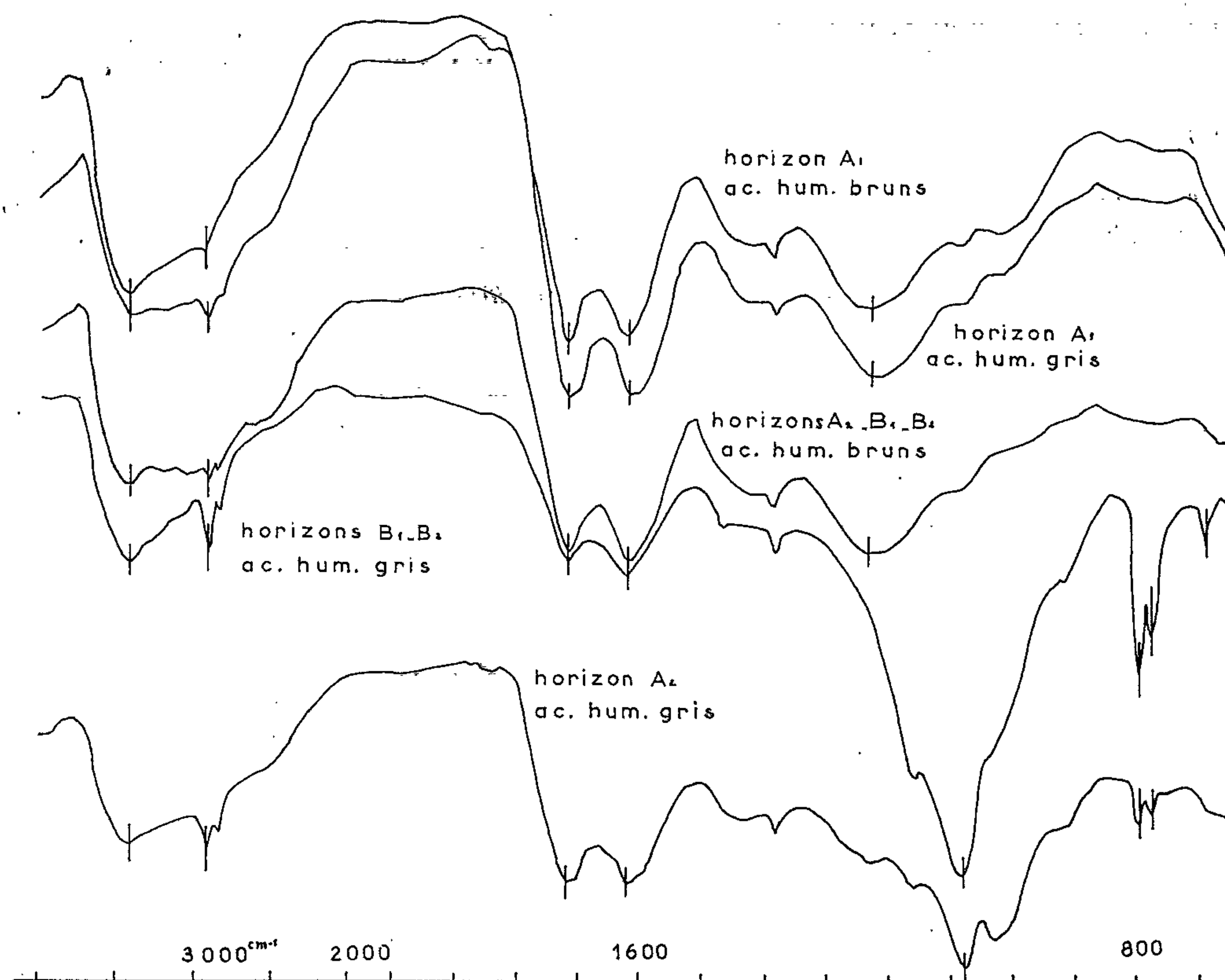
Les spectres obtenus figurent dans le tableau ci-contre. Ils comportent tous sensiblement les mêmes bandes, bandes pour lesquelles les attributions ont déjà été faites par différents auteurs [(2) à (7)] : hydroxyles organiques associés par des liaisons hydrogène dans la région 3 200 à 3 400 cm^{-1}, C—H aliphatiques vers 2 900 cm^{-1}, carbonyles à 1 720 cm^{-1}, déformations dans le plan des noyaux aromatiques plus ou moins condensés constituant le squelette des acides humiques vers 1 620 cm^{-1}, vibration, C—O—H des groupements carboxyliques non ionisés vers 1 220 cm^{-1}.

On remarque cependant les points particuliers suivants :

1° les acides humiques gris et bruns extraits des horizons A_1 ont des spectres à peu près identiques : cette observation pourrait confirmer un point sur lequel les auteurs de la technique de fractionnement ont parti-

culièrement insisté, à savoir l'impossibilité de séparer par voie chimique les diverses formes d'acides humiques des horizons très riches en matière organique peu humifiée;

2° les spectres des acides humiques gris extraits des horizons A_2 et surtout ceux extraits des horizons B_1 et B_2 montrent des bandes très accentuées à 690, 780, 800 et 1080 cm^{-1}. Ces bandes sont celles du quartz [(8), (9)] : elles témoignent de la présence de ce minéral dans les extraits humiques à l'état de particules de dimensions beaucoup trop



faibles pour qu'on puisse les séparer de la fraction organique malgré les nombreuses centrifugations et filtrations subies par cette dernière au cours de l'extraction.

L'existence de particules de quartz de faibles dimensions (dimensions souvent inférieures à 2μ) a déjà été signalée dans le A_2 des podzols (10); la présente Note semble indiquer qu'il en existe aussi dans les horizons d'accumulation. Le fait que les bandes de ce minéral n'apparaissent que dans la fraction acide humique gris, c'est-à-dire dans la fraction la plus polymérisée des acides humiques, peut signifier que les particules de quartz les plus fines qui ont été entraînées dans les horizons d'accumulation au cours de la phase de lessivage ont été ensuite enrobées par les colloïdes humiques; au cours de la polymérisation de ces derniers, il y

a eu vraisemblablement emprisonnement de la fraction minérale par la fraction organique, sans qu'apparaissent à proprement parler des liaisons bien définies entre les deux fractions ([11]).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) P. Duchaufour et F. Jacquin, *Ann. Agron.*, 14, n° 6, 1963, p. 885-918.

([2]) M. Falk et G. Smith Donald, *Nature*, 200, n° 4906, 1963, p. 569.

([3]) M. Schnitzer, D. A. Shearer et J. R. Wright, *Soil Sc.*, 87, 1959, p. 252-257.

([4]) F. Martin, P. Dubach, N. C. Mehta et H. Deuel, *Z. Pflanzenernähr.*, 103, 1963, p. 27-29.

([5]) C. D. Sawyer et S. Panluk, *Canad. J. Soil Sc.*, 43, n° 2, 1963, p. 275-286.

([6]) D. S. Orlov, O. N. Rozanova et S. G. Matyukina, *Sov. Soil Sc.*, 1, 1962, p. 15-21.

([7]) A. M. Shivrina, *Sov. Soil Sc.*, 11, 1962, p. 1260-1266.

([8]) H. Beutelspacher, *VIe Congr. Intern. Sc. Sol*, Paris, B, 1956, p. 329-336.

([9]) H. A. Benesi et A. C. Jones, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 179-182.

([10]) P. Duchaufour, A. Mathieu-Sicaud et G. Millot, *Ann. Agron.*, 6, 1951, p. 818-824.

([11]) L. N. Alexandrova, *7th Intern. Congr. Soil Sc.*, Madison, II, 1960, p. 74-81.

(*Station d'Agronomie du Sud-Ouest, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Intégrateur optique pour l'interprétation gravimétrique et magnétique.* Note (*) de M. **Maurice Aubert**, transmise par M. Jean Coulomb.

Machine permettant d'automatiser le calcul par abaques à mailles de toutes intégrales de surface. Le décompte des mailles est remplacé par la mesure d'un flux lumineux au moyen d'une cellule photoélectrique. Dans les calculs d'interprétation gravimétrique ou magnétique, les résultats s'inscrivent immédiatement sous forme graphique, avec une classe de précision de l'ordre de 3 %.

L'interprétation quantitative, en gravimétrie et en magnétisme, revient à imaginer, par approximations successives, les structures du sol qui engendreraient une anomalie aussi voisine que possible de l'anomalie observée sur le terrain. Que ce soit pour des structures à deux ou trois dimensions, il s'agit toujours en définitive d'évaluer des intégrales de surface et l'un des procédés couramment utilisé dans ce type de calcul réside dans l'emploi d'abaques à mailles. L'évaluation de l'intégrale se ramène alors au décompte du nombre de mailles incluses dans les limites du contour d'intégration. Le calcul est susceptible d'une grande précision dans la mesure où les mailles sont suffisamment petites et par conséquent nombreuses, de sorte que ce décompte devient une opération longue, fastidieuse et coûteuse. C'est pourquoi, j'ai voulu construire une machine capable d'effectuer automatiquement le décompte des mailles et l'inscription graphique des résultats [1].

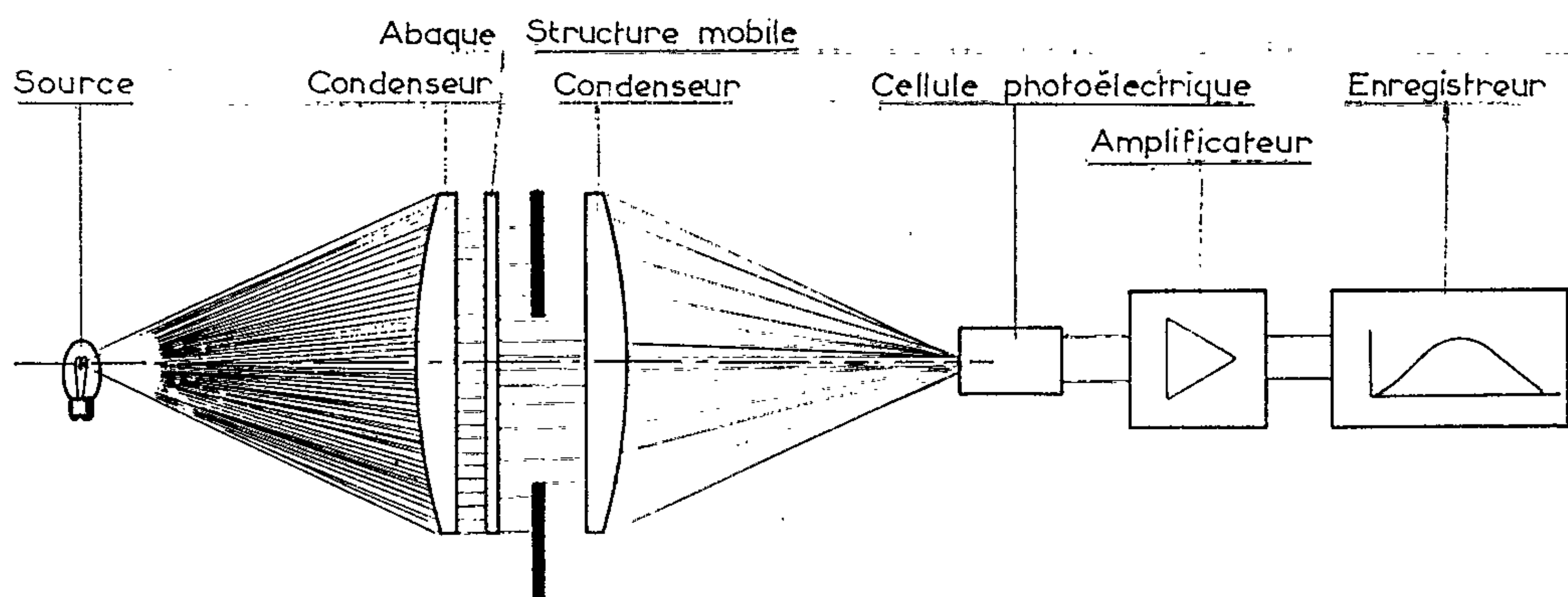


Fig. 1. — Schéma de principe de l'intégrateur optique.

Deux condenseurs plan-hyperboliques (*fig.* 1), stigmatiques pour leur foyer, forment l'image d'une source quasi ponctuelle sur la photocathode d'une cellule photoémissive à vide. Entre les deux lentilles, la brillance du faisceau parallèle est rendue uniforme en interposant sur son trajet un film compensateur, qu'on a obtenu en exposant un cliché contre la première lentille, dans la même position qu'il occupera après traitement photographique. Un réglage convenable des temps de pose et de dévelop-

pement permet d'obtenir un gamma égal à 1, pour lequel les variations d'opacité du film compensent à $\pm$ 5 % près les variations de brillance de la plage lumineuse. Ce faisceau éclaire un abaque qui se présente ici sous la forme d'un disque opaque, ajouré d'un grand nombre de trous circulaires, tous de même surface, ayant la même répartition que les mailles d'un abaque classique (*fig.* 2). La surface d'intégration, figurée transparente sur fond opaque, joue le rôle d'un diaphragme qui démasque un nombre plus ou moins grand de trous. La cellule, éclairée par un flux lumineux propor-

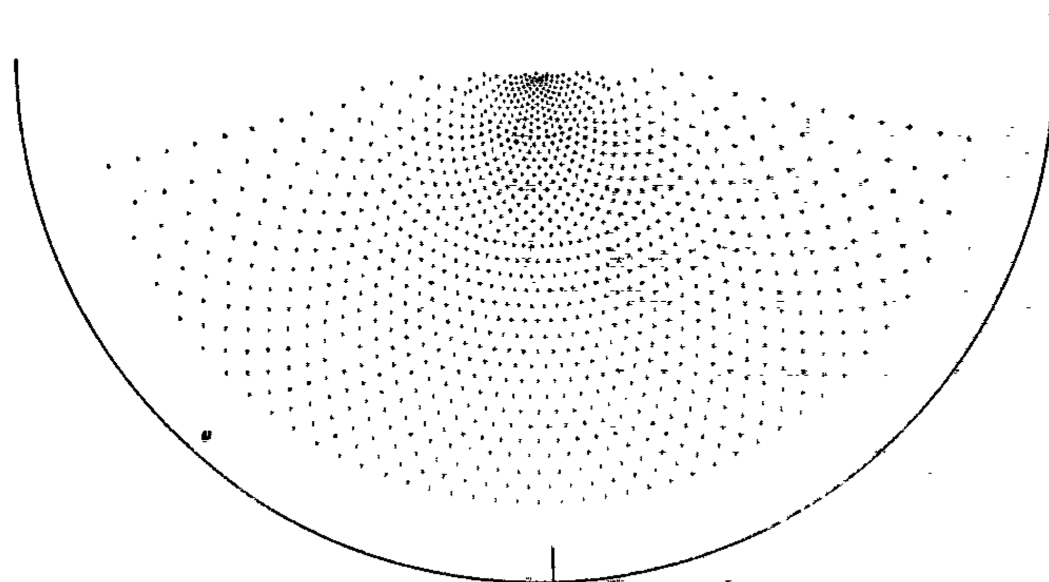


Fig. 2. — Abaque gravimétrique pour structure cylindrique.

tionnel au nombre de mailles incluses dans la structure, donne lieu à un courant dont la mesure est équivalente au décompte manuel des mailles. La structure, disposée sur un chariot, se déplace d'un bout à l'autre de l'abaque. Un ensemble électronique permet alors de tracer sur un enregistreur une courbe représentant en abscisses le déplacement de la structure et en ordonnées les variations de flux lumineux, autrement dit l'anomalie due à la structure imaginée.

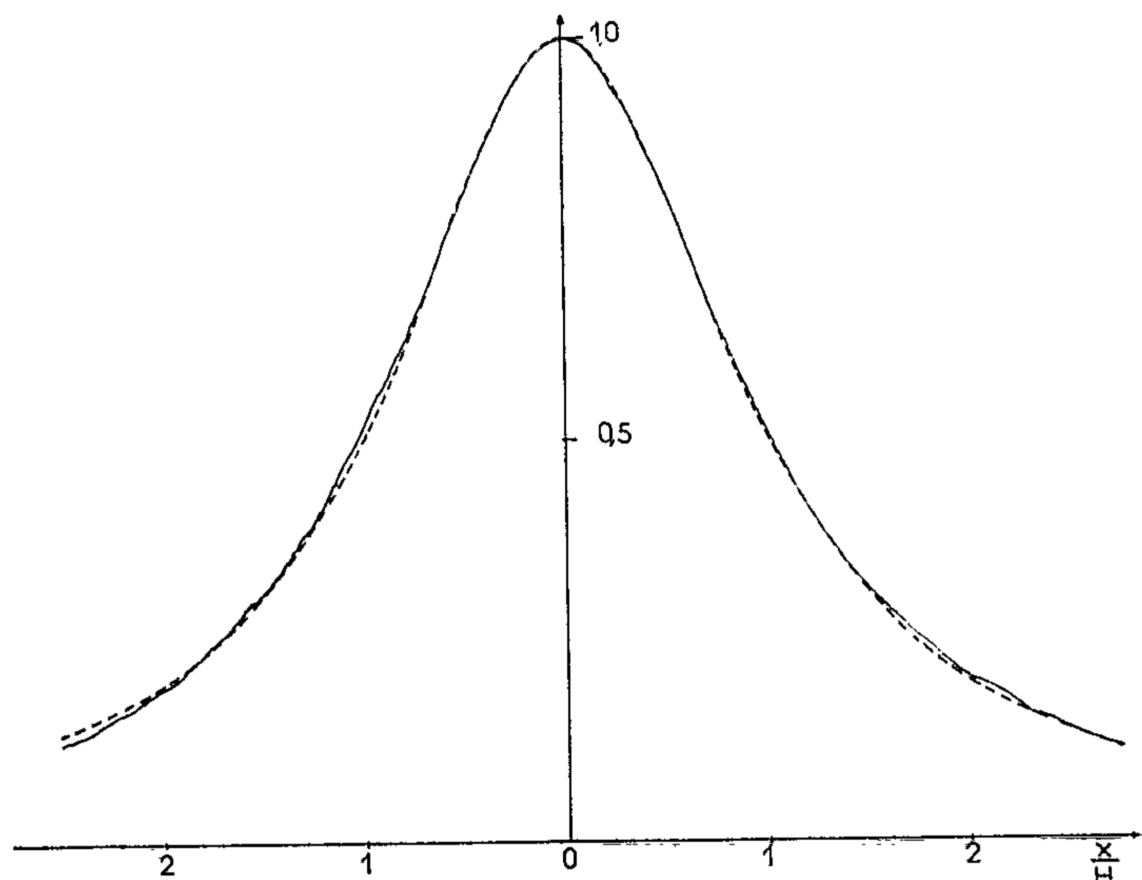


Fig. 3. — Anomalie gravimétrique due à un cylindre dont l'axe est situé à une profondeur H. La courbe obtenue figure en trait continu, la courbe théorique en tiretés.

Certains calculs impliquent l'usage de plusieurs abaques différents pour traiter la même structure. C'est le cas notamment des abaques magnétiques, comme de tous ceux qui comportent des mailles positives et négatives, qui sont à compter séparément. C'est pourquoi l'appareil comprend six dispositifs identiques (chiffre correspondant au maximum d'abaques nécessaires), reliés à un calculateur analogique qui effectue automatiquement la somme algébrique pondérée des informations venant des différentes voies, en affectant à chacune d'elles un coefficient déterminé par les données géophysiques.

La figure 3 montre l'enregistrement de l'anomalie gravimétrique due à un cylindre de révolution d'axe horizontal. L'écart de cette courbe par rapport à la courbe théorique est ici au plus égal à 2 % du maximum de l'anomalie. La contribution d'erreur des données mobiles (abaques et structures) pouvant varier d'une mesure à l'autre, ce chiffre ne saurait définir d'une façon générale la classe de précision de l'appareil. Celle-ci reste dans tous les cas largement suffisante pour les besoins de la géophysique.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) Il convient de signaler un article de Baltosser et Wilcox (*World Oil*, 147, nº 5, 1958, p. 188-190) décrivant un appareil fondé sur le même principe mais beaucoup plus rudimentaire et très différent en pratique, quant à sa précision, sa commodité et sa rapidité, de la machine ici présentée.

(*Centre d'Études Géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

VOLCANOLOGIE. — *Action de l'hydrogène et de l'eau, à 1000° C, sur quelques roches volcaniques.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, transmise par M. René Fabre.

A la température de 1000°C, les roches volcaniques mises en expériences ont permis d'obtenir de l'eau à partir d'hydrogène, alors que la réaction inverse s'est révélée pratiquement négligeable.

La présence de l'hydrogène en quantité notable a été constatée dans de nombreuses roches ignées [(1) à (6)] ainsi que dans des gaz volcaniques prélevés au voisinage immédiat de laves incandescentes [(7), (8)] ou à l'intérieur de coulées en fusion (9). Cet élément gazeux a, en outre, été mentionné dans de nombreuses autres roches et dans des minéraux divers. Mais la plupart des auteurs, jusqu'aux récentes publications, le considèrent principalement comme résultant de l'action de l'eau sur l'oxyde ferreux au cours du chauffage sous vide qui entraîne la libération des gaz occlus. Ce phénomène peut en effet se produire dans certains cas. Cependant, l'examen de certaines roches volcaniques nous a montré que l'oxyde ferreux — au sens propre — en est absent alors qu'on en peut extraire un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, par élévation de la température jusqu'à 1000°. Par contre, des composés ferreux, tels les péridots, pourraient être mis en cause.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement de quelques laves vis-à-vis, d'une part de l'hydrogène, d'autre part de la vapeur d'eau. Les expériences ont été conduites en utilisant des prises d'essai de roche de l'ordre de 10 g, exactement pesées et finement pulvérisées pour passer entièrement au tamis de 0,125 mm d'ouverture de maille. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide par chauffage à 1000° selon un mode opératoire précédemment décrit.

Pour étudier l'action de l'hydrogène, on introduit dans l'appareil un volume connu de ce gaz par l'intermédiaire d'une cloche à robinet reposant sur une cuve à mercure. La température est maintenue à 1000° pendant un temps déterminé et l'hydrogène en excès est ensuite extrait par une trompe de Sprengel. Son volume est mesuré et sa pureté est enfin contrôlée au spectromètre de masse. Des observations préliminaires ont montré que la réaction, qui commence à 430-440° environ, est terminée en 2 h, dans la plupart des cas. Pour plus de sûreté, le temps de chauffage est prolongé et porté à 4 h.

Les expériences à partir de la vapeur d'eau sont faites dans les mêmes conditions, donc à 1000° pendant 4 h, sur des roches préalablement dégazées à cette même température. La quantité d'eau mise en œuvre est pesée dans un tube capillaire qui est ensuite scellé et placé dans une petite chambre en communication avec l'appareil. La pointe du capil-

laire est engagée dans la clef d'un robinet dont la rotation entraîne sa rupture au moment choisi.

Dans tous les cas, en fin de chauffage, avant de procéder à l'extraction de l'hydrogène, l'eau est retenue dans un condenseur immergé dans un bain à — 80°. Lorsque l'hydrogène est éliminé, l'eau est libérée par réchauffement du condenseur et elle est évaluée gazométriquement par réaction sur de l'hydrure de calcium contenu dans une dérivation préalablement mise sous vide. Cette réaction donne lieu à un nouveau dégagement d'hydrogène dont la mesure du volume permet un dosage de l'eau avec une précision de l'ordre de 0,2 %.

L'origine des roches étudiées est précisée ci-dessous :

I. Montagne Pelée (Martinique), dacite de la nuée ardente de 1902.
II. Piton de la Fournaise (La Réunion), basalte à olivine de la coulée de 1943.
III. Etna : lave de la coulée de 1949.
IV. Etna : bombe projetée le 17 octobre 1961.
V. Grande Soufrière (Guadeloupe) : lave de l'an 1000 environ.
VI. Lipari : obsidienne.
VII. Vésuve : lave de la coulée de 1944.
VIII. Vésuve : lave projetée en 1944.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Action de l'hydrogène.

		H_2O formée (mg pour 100 g de roche).	
Nos	H_2 absorbé (ml/g de roche).	Calculé à partir de H_2 absorbé.	Dosée gazométriquement.
I	2,787	224,1	225,2
II	2,236	179,8	179,0
III	1,720	138,4	139,2
IV	2,434	195,7	196,9
V	3,818	307,0	306,2
VI	1,122	138,4	139,2
VII	4,018	323,1	322,0
VIII	4,315	347,0	345,7

Action de l'eau.

Nos	H_2O mise en œuvre (mg pour 100 g de roche).	H_2 obtenu (ml/g de roche).	H_2O dosée en fin d'expérience (mg pour 100 g de roche).
I	313,5	0,005	312,9
II	284,3	0,008	283,4
III	265,4	0,024	263,5
IV	308,7	0,030	308,0
V	389,7	0,004	389,4
VI	272,7	0,091	262,4
VII	320,9	0,017	318,2
VIII	341,1	0,019	339,0

On peut donc établir le rapport du volume d'hydrogène donnant lieu à la formation de l'eau au volume d'hydrogène résultant de l'action de l'eau, et on obtient respectivement les valeurs suivantes : I, 557; II, 279; III, 71,5; IV, 81,1; V, 954; VI, 12,3; VII, 236; VIII, 227.

Ce rapport est très élevé dans tous les cas, même pour l'obsidienne de Lipari où il est encore de 12,3.

A propos de cette dernière roche, signalons dès maintenant qu'elle reprend l'aspect d'un verre compact après l'action de l'hydrogène, donc que son point de fusion est au maximum de 1000° dans ces conditions. De plus, son chauffage en présence de vapeur d'eau entraîne, ainsi que l'avait signalé Shepherd à propos d'autres obsidiennes [3], la formation d'une ponce très volumineuse; alors que la quantité d'hydrogène libéré est très faible. Cette dernière réaction, peu marquée, suffit peut-être à expliquer la vésiculation, mais on observe en même temps l'apparition d'un sublimé à la sortie du four. On peut donc supposer que ce phénomène est potentialisé par le pouvoir dissolvant de l'eau à l'égard de certains constituants de la roche.

En résumé, à partir d'échantillons de roches volcaniques dont la teneur en silice est très variable, l'ensemble des résultats obtenus suggère les conclusions suivantes :

1° La formation de l'eau à partir de l'hydrogène au contact des laves à 1000°, est sans rapport avec leur teneur en fer. De plus, elle est de beaucoup supérieure à celle de l'hydrogène résultant de la réaction inverse, ce dernier phénomène étant même, dans certains cas, pratiquement négligeable.

2° Cette observation montre que l'hydrogène contenu dans les gaz extraits des laves, par chauffage sous vide à 1000°, ne peut pas être attribuée à la réaction de l'eau sur les composés ferreux. D'autant moins que la durée de contact entre les phases solide et gazeuse est extrêmement courte. L'opinion qui nie l'existence de l'hydrogène libre dans les gaz occlus en raison de cette réaction devient donc sans fondement, tout au moins quant aux roches examinées. Le basalte du Piton de la Fournaise, très riche en olivine, peut être choisi tout particulièrement comme exemple.

3° En corrélation, les teneurs en hydrogène des gaz extraits peuvent comporter une erreur par défaut puisqu'il n'est pas exclu qu'une partie de ce gaz soit transformée en eau.

4° On est ensuite conduit à établir une analogie entre ces résultats expérimentaux et les phénomènes naturels situés au niveau des milieux gaz-magmas. Elle est en faveur de l'hypothèse qui attribue à l'eau dégagée par les volcans une origine juvénile à partir de l'hydrogène issu du dégazage des couches profondes, inférieures aux zones magmatiques. Toutefois, il

convient de préciser que cette interprétation fait abstraction des conditions physiques de température et de pression qui pourront faire l'objet d'études ultérieures dans ce domaine.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. DEWAR et ANSDELL, *Proc. Roy. Inst.*, 11, 1884-1886, p. 332 et 541-552.
(2) A. GAUTIER, *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 16.
(3) R. T. CHAMBERLIN, *The Gases in Rocks*, Carnegie Institute of Washington, Publication nº 106 (80 pages).
(4) E. S. SHEPHERD, *Amer. J. Sc.*, 35 A, 1938, p. 311-351.
(5) SADAO MATSUO, *J. Earth Sc.*, Japon, 8, 1960, p. 222-245.
(6) M. CHAIGNEAU, en collaboration avec : R. FABRE et H. TAZIEFF, *Ann Géophys.*, 16, 1960, p. 561-564; M. DEBRUNE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2427 et 3842; G. MARINELLI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3011; P. BORDET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3019 et 256, 1963, p. 3167.
(7) M. CHAIGNEAU, H. TAZIEFF et R. FABRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2482.
(8) T. A. JAGGAR, *Amer. J. Sc.*, 238, 1940, p. 313-353.
(9) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4060.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., 4, avenue de l'Observatoire, Paris.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Contribution à l'étude de la circulation atmosphérique aux îles Kerguelen dans la troposphère et dans la stratosphère moyenne et élevée.* Note (*) de MM. **Georges Barbé** et **Eugène Reininger**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les résultats présentés concernent trois années (1961, 1962, 1963) de mesure quotidienne du vent aux îles Kerguelen entre le sol et 25 à 35 km d'altitude. La vitesse et la direction moyenne mensuelle du vent pendant ces trois années sont suffisamment comparables (sauf des éléments mineurs qui rendent en particulier l'été 1962 différent des étés 1961 et 1963) pour permettre de définir un « régime » de la circulation troposphérique et stratosphérique en altitude.

L'étude détaillée de la circulation atmosphérique aux îles Kerguelen (50° latitude Sud, 70° longitude Est) entreprise depuis le mois de décembre 1960 et poursuivie depuis lors est faite en parallèle avec une étude analogue dans la région parisienne depuis 1957 [(1) à (5)].

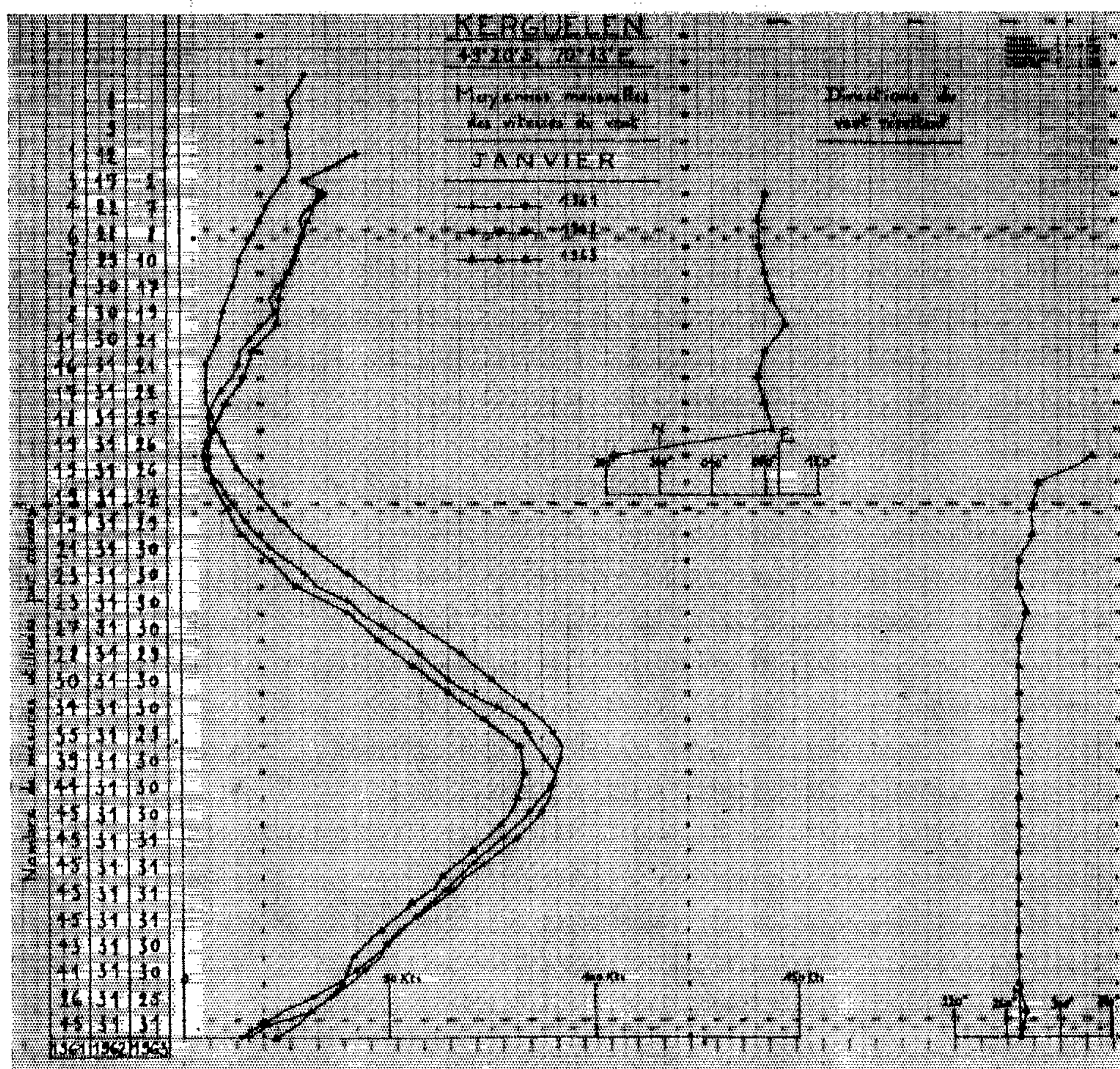


Fig. 2.

Les trois années de sondages quotidiens effectués définissent le régime de la circulation atmosphérique dans cette région de l'hémisphère Sud et, dans une certaine mesure, la variabilité d'année en année de cette circulation.

La figure 1 représente la variation de la direction et de la vitesse du vent moyen mensuel entre le sol et l'altitude 25 à 35 km pour chacun des 12 mois de l'année, elle est relative à l'année 1961; elle permet d'apprécier la variation de la circulation au cours de l'année.

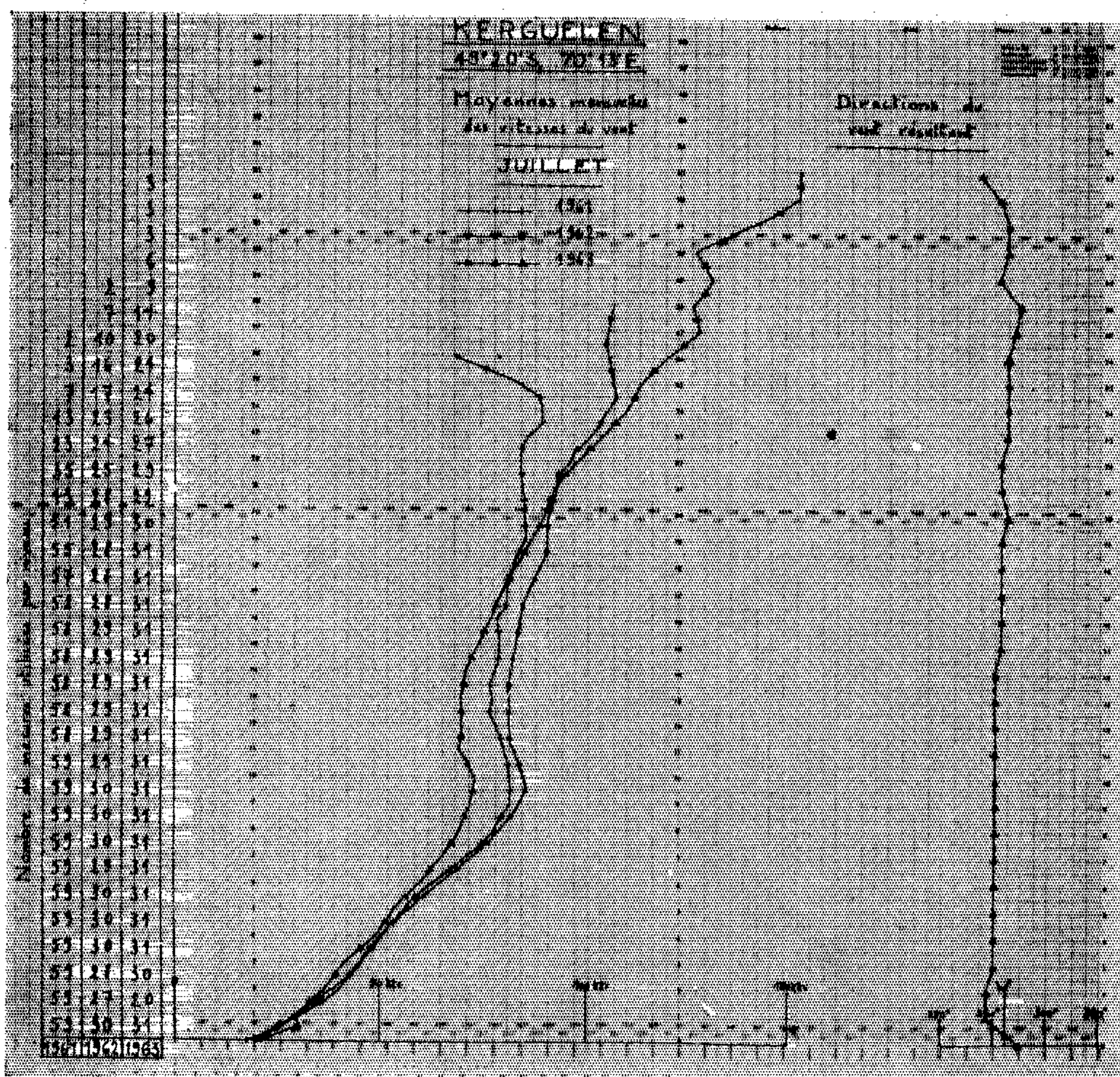


Fig. 3.

Les figures 2 et 3 représentent les mêmes éléments respectivement pour les mois de janvier : circulation d'été, et de juillet : circulation d'hiver et pour chacune des trois années 1961, 1962 et 1963.

L'ensemble des documents établis permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

— dans la troposphère, la variation saisonnière de la circulation est peu marquée : circulation moyenne zonale d'Ouest pour chacun des mois

de l'année; existence d'un maximum du vent moyen mensuel entre 9 et 11 km d'altitude de vitesse comprise entre 120 et 180 km/h; permanence durant toute l'année du courant jet troposphérique dont la fréquence quotidienne dépasse 50 %. Il y a confusion, semble-t-il, contrairement à

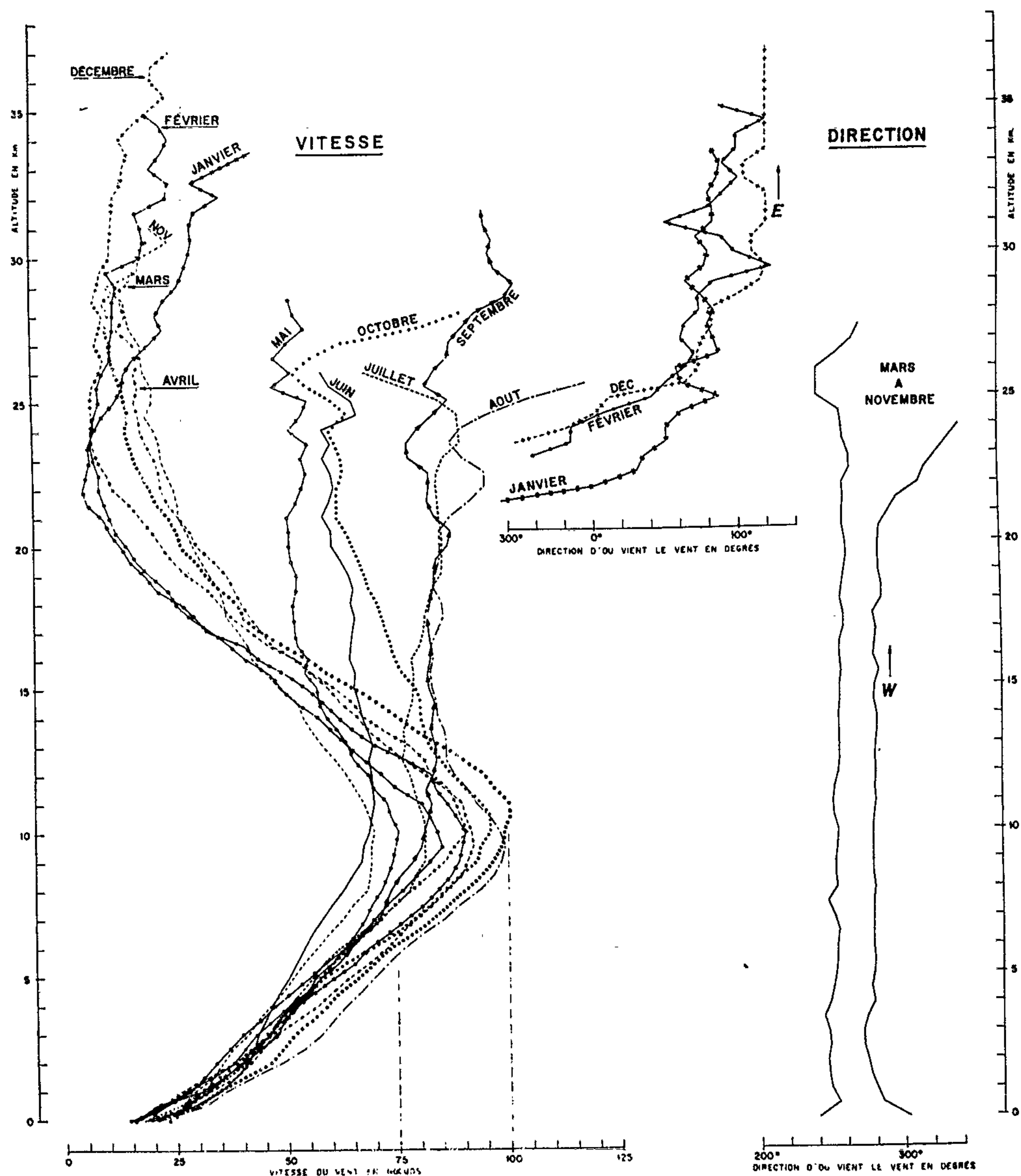


Fig. 1. — Moyennes mensuelles 1961.
Port aux Français (îles de Kerguelen).
En ordonnée, l'altitude en kilomètres.

ce qui se produit dans l'hémisphère Nord, entre le courant jet troposphérique polaire et le courant jet troposphérique subtropical;

— au contraire, la circulation stratosphérique est affectée d'une variation saisonnière marquée : en hiver, courant jet stratosphérique d'Ouest de

vitesse dépassant fréquemment 250 km/h dès le niveau 24-25 km; aucun « événement à vent d'Est » n'a été observé au-dessous du niveau 25-30 km dans la stratosphère élevée;

— la vitesse du vent moyen mensuel croît constamment avec l'altitude entre le sol et le niveau supérieur atteint par les sondages;

— la mousson d'été de secteur Est souffle de novembre à février inclus, elle débute en novembre au-dessus de l'altitude 30 km pour se manifester dès l'altitude de 23-24 km en janvier. Dans l'hémisphère Nord à la latitude de la région parisienne (49° Nord) la mousson stratosphérique d'été en juillet débute dès le niveau 20 km (3);

— un minimum très marqué de la vitesse du vent se manifeste en janvier dans la stratosphère moyenne vers 22 km d'altitude en 1961 et 1963 et vers 25 km en 1962.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3266.
(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 493.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2025.
(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3196.
(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3845.

(*Établissement d'Études et de Recherches de la Météorologie nationale, Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phénomènes ultrastructuraux intervenant au cours de l'édification des membranes dans les microspores de* Ribes rubrum *L.* (*Grossulariacées*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'exine est élaborée en grande partie par le cytoplasme des microspores. Les cellules du tapis peuvent contribuer à l'édification de la couche superficielle. La structure de la membrane et des pores a pu être précisée.

La cellule mère des tétraspores polliniques acquiert une paroi épaisse et transparente, dont la nature callosique fut établie par Mangin ([4]). Cette paroi persiste autour du groupe de tétraspores dans de multiples cas, puis se dissout et disparaît.

Les cellules mères de *Ribes rubrum* élaborent aussi cette membrane spéciale, de forme extérieure polyédrique, d'épaisseur variable, atteignant 3 μ en certains points (*fig.* 1, *m*). Légèrement osmiophile, elle possède une structure presque homogène. Pendant leur genèse, les spores de la tétrade sont enveloppées dans la membrane callosique spéciale, qui pénètre ensuite entre elles et les isole l'une de l'autre. Waterkeyn ([8]) a montré comment, chez un *Helleborus*, la paroi callosique, progressant d'une façon centripète, prend part à la séparation des microspores.

Les spores de *Ribes* édifient alors une nouvelle paroi, comprise entre la membrane spéciale et le cytoplasme. C'est l'ébauche de l'exine (*fig.* 1, *e*), formation caractéristique du grain de pollen. Elle comprend une couche sombre (*c*) que séparent de la pellicule ectoplasmique des granules en forme de piliers (*p*), également osmiophiles. Ces piliers sont analogues aux « columelles », premières formations de l'exine, dans le pollen de *Saintpaulia* [Ehrlich ([2])]. Un fin réseau grisâtre existe dans les intervalles compris entre les piliers (*fig.* 4 et 5, *r*). L'ensemble des deux couches forme des plages qui recouvrent en partie la surface de la microspore. Le cytoplasme continue d'élaborer l'exine en construisant d'abord des piliers qui apparaissent sur la face externe de la pellicule ectoplasmique, contre elle ou à une faible distance (*fig.* 4 et 5, *p*). Dans ce cas, le réseau *r*, plus dense que la couche callosique, relie la pellicule et le pilier. La couche externe osmiophile (*c*) recouvre progressivement les nouveaux piliers. Un fin liséré gris la souligne et la prolonge (*fig.* 4, *l*). La figure 4, où la membrane callosique sépare deux microspores, montre que la couche *c* provient du métabolisme cellulaire, bien qu'elle ne touche pas la pellicule ectoplasmique (*pe*). Le réseau osmiophile (*r*) semble jouer un rôle important dans son élaboration. *La synthèse des substances de l'exine et leur mise en place s'effectuent grâce à l'activité du cytoplasme sporal, isolé des tissus du sporophyte par l'épaisse enveloppe callosique.*

Chaque groupe de tétraspores, englobé dans la membrane callosique, se détache de l'assise tapétale (*fig.* 1). Des granulations osmiophiles (*g*) élaborées par les cellules du tapis (*t*) sont libérées dans le sac pollinique. Elles se répandent entre les groupes de tétraspores, s'accolent à la membrane (*m*) qui les entoure, mais n'entrent en contact ni avec l'exine, ni avec le cytoplasme des spores.

L'épaisse paroi callosique acquiert un réseau très fin, formé de délicates fibrilles légèrement osmiophiles (*fig.* 3, *tr*). Elle perd peu à peu son individualité, et tend à se disperser dans le sac pollinique (*fig.* 2). Ses limites sont marquées temporairement par les séries de granulations osmiophiles qui s'étaient accolées à elles, et qui se trouvent pincées dans la zone où se rejoignent les membranes callosiques des groupes contigus de tétraspores (*fig.* 2 et 3, *g*). La forme et la densité des granulations évoluent. Au contact du réseau fibrillaire des membranes callosiques, elles se résorbent progressivement. Ces phénomènes se déroulent pendant que le cytoplasme de la spore construit partiellement l'exine. Puis la substance membranaire intersporale disparaît (*fig.* 7).

Jusqu'à ce stade, les granules osmiophiles qui proviennent du tapis ne sont pas incorporés directement à l'exine. Ceci contredit en partie une hypothèse classique, selon laquelle les cellules du tapis édifieraient l'exine. Tout au plus, la substance issue du tapis pourrait indirectement servir

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Anthères de *Ribes rubrum*. Fixation : acide osmique tamponné. Inclusion : araldite. Contrastant : permanganate de potassium.

Fig. 1. — Une épaisse membrane callosique (*m*) enveloppe chaque tétrade et isole les spores les unes des autres. Les cellules du tapis (*t*) émettent des globules osmiophiles (*g*), qui se répandent entre les groupes de tétraspores. Chaque spore édifie déjà l'exine (*e*), dont la couche superficielle (*c*) est interrompue par de larges espaces. Entre elle et le cytoplasme se trouvent des granules ou piliers (*p*) de nature analogue. (G × 7 500.)

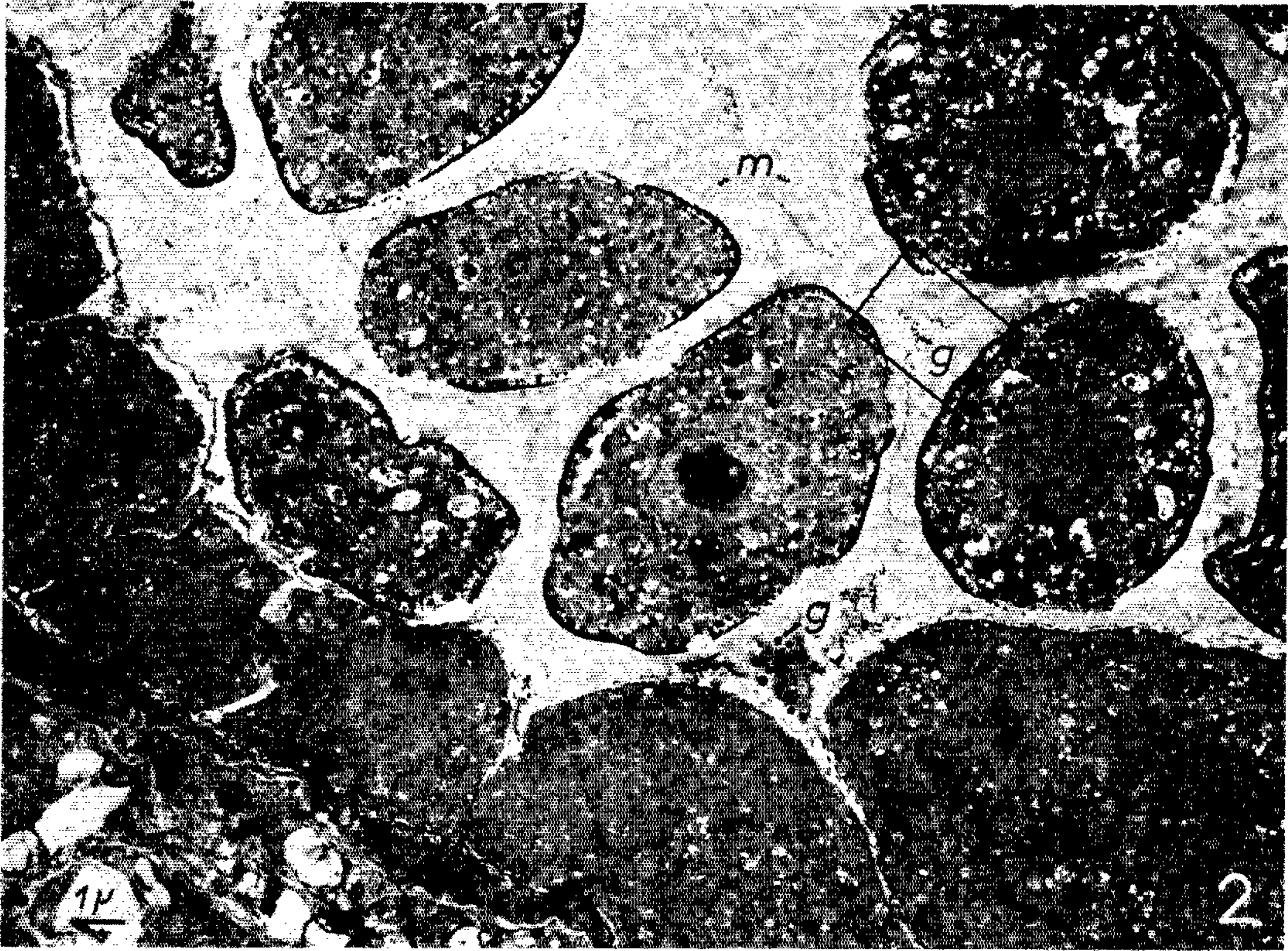
Fig. 2. — Dans le sac pollinique, la limite des groupes de tétraspores s'efface. Elle est encore marquée par des lignes de granulations grises (*g*), anciens globules dérivant de l'assise du tapis. L'enveloppe (*m*) de chaque groupe de spores s'élargit et conflue avec les enveloppes voisines. (G × 5 400.) Le cadre indique l'emplacement de la figure 3.

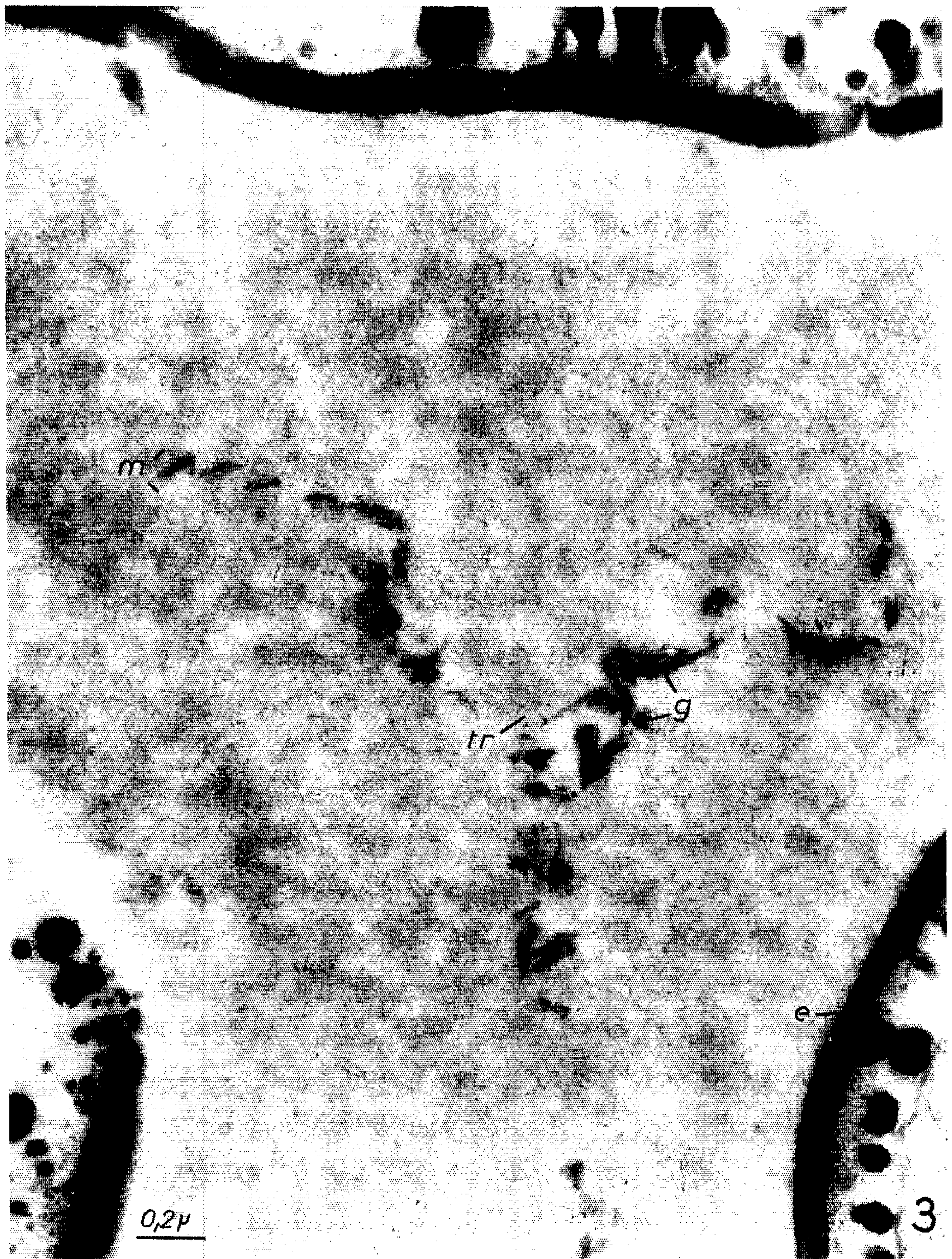
Fig. 3. — Une substance finement réticulée emplit maintenant l'espace compris entre les tétraspores. Les inclusions (*g*) de la région mitoyenne indiquent les anciennes limites des trois enveloppes initiales. Des trabécules (*tr*) s'attachent aux inclusions, qui ont elles-mêmes une structure fibrillaire. (G × 55 000.)

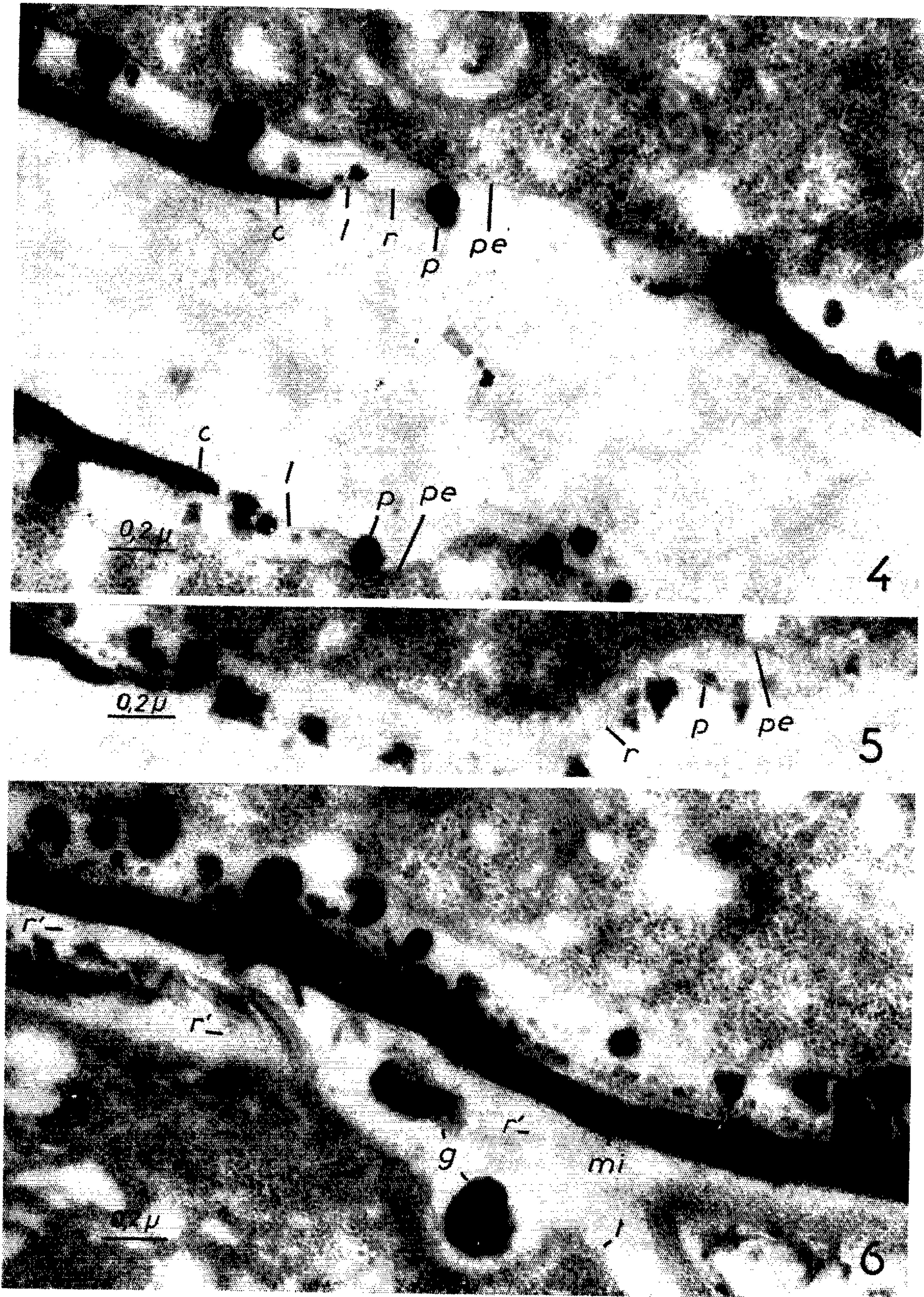
Fig. 4 et 5. — Entre les tétraspores, s'étend un fin réseau callosique. Les piliers (*p*) de l'exine prennent naissance contre la pellicule ectoplasmique (*pe*), ou à faible distance. La couche superficielle (*c*) de l'exine s'accroît sans prendre contact avec la pellicule ectoplasmique. Un fin liséré (*l*) la prolonge, et un réseau osmiophile (*r*) la réunit au cytoplasme. (G × 55 000.)

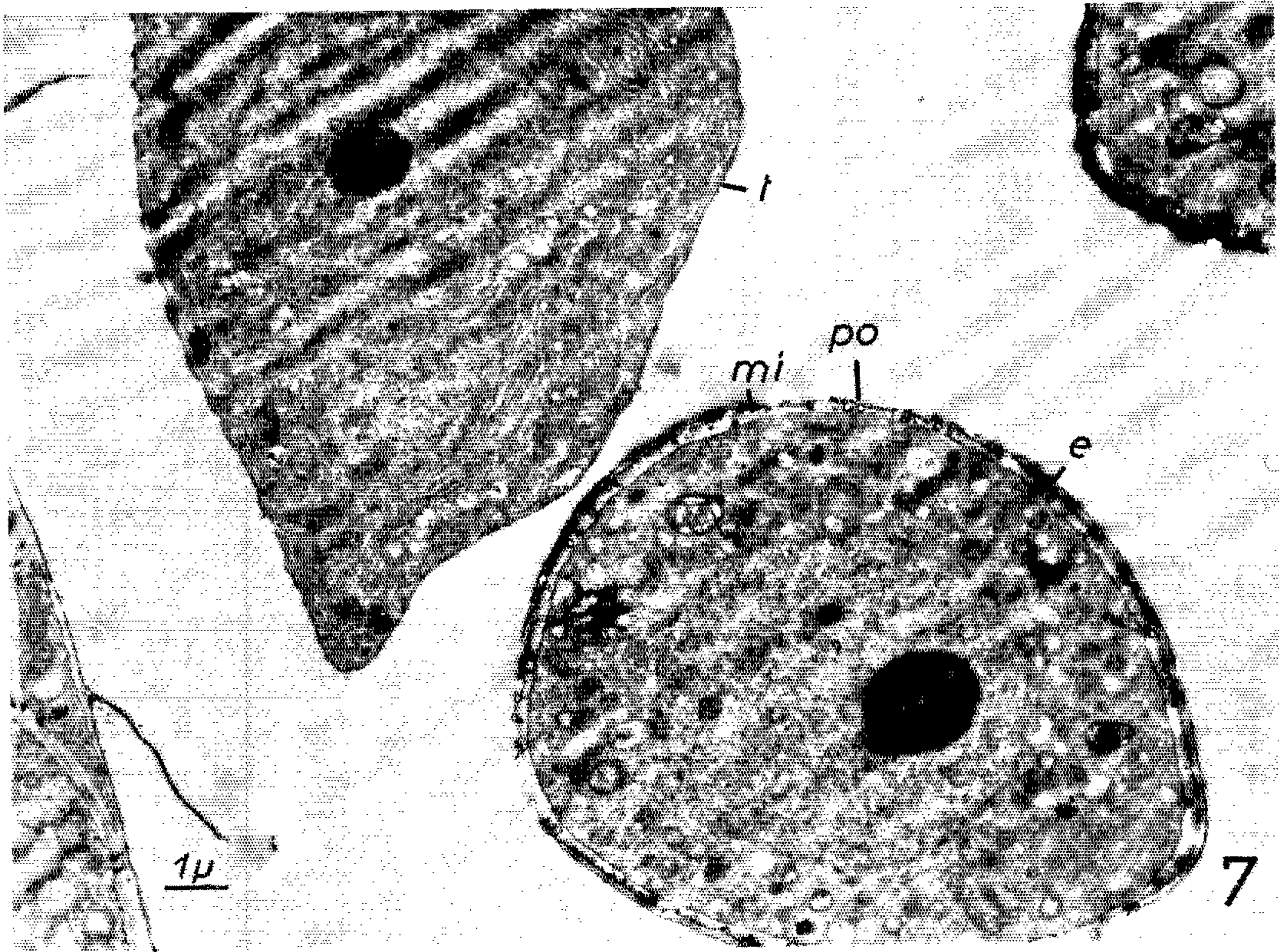
Fig. 6. — Incorporation, à l'exine d'une microspore (*mi*), de substances provenant d'une cellule du tapis (*t*). Entre les deux cellules existe un fin réseau *r'*. (G × 55 000.)

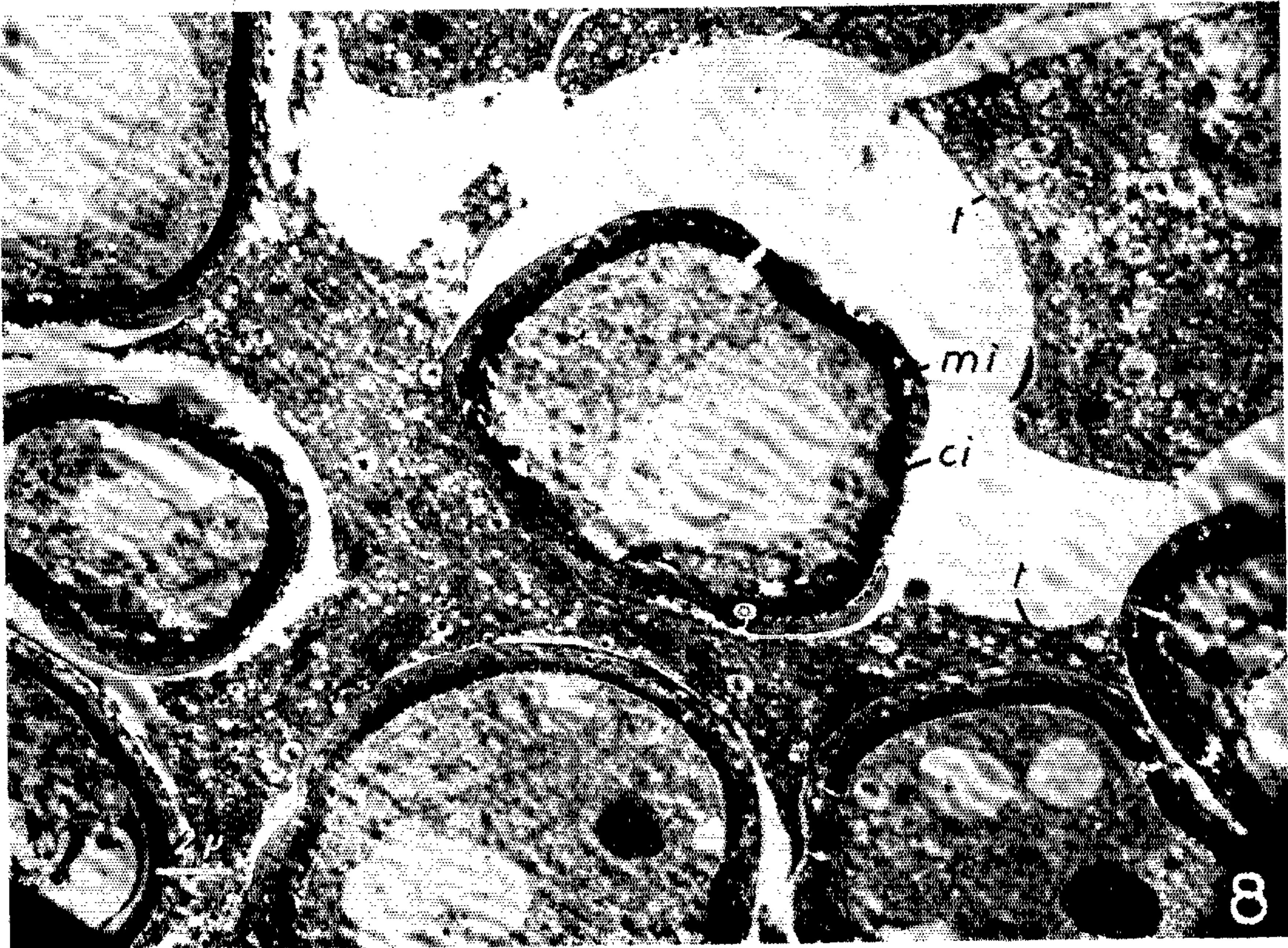

g
c
p
e
t
g
m
g
1µ
1

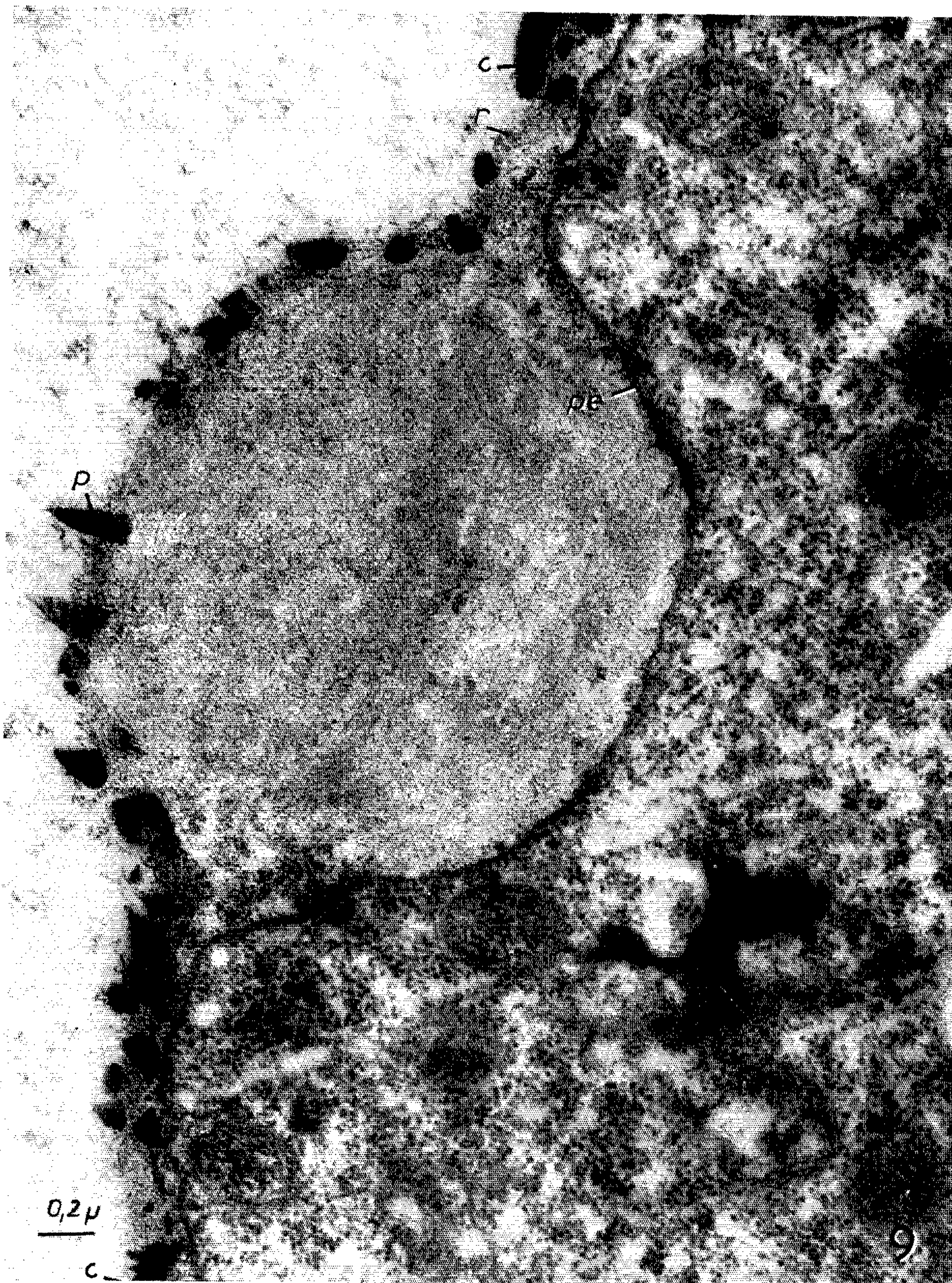

m
g
g
1µ
2


m
tr
g
e
0,2 μ
3


c
l
r
p
pe
c
l
p
pe
0,2 μ
4
0,2 μ
r
p
pe
5
r'
r'
r'
g
mi
l
6


t
mi
po
e
1μ
7


t
mi
ci
t
8


c
r
pe
p
0,2 μ
c
9

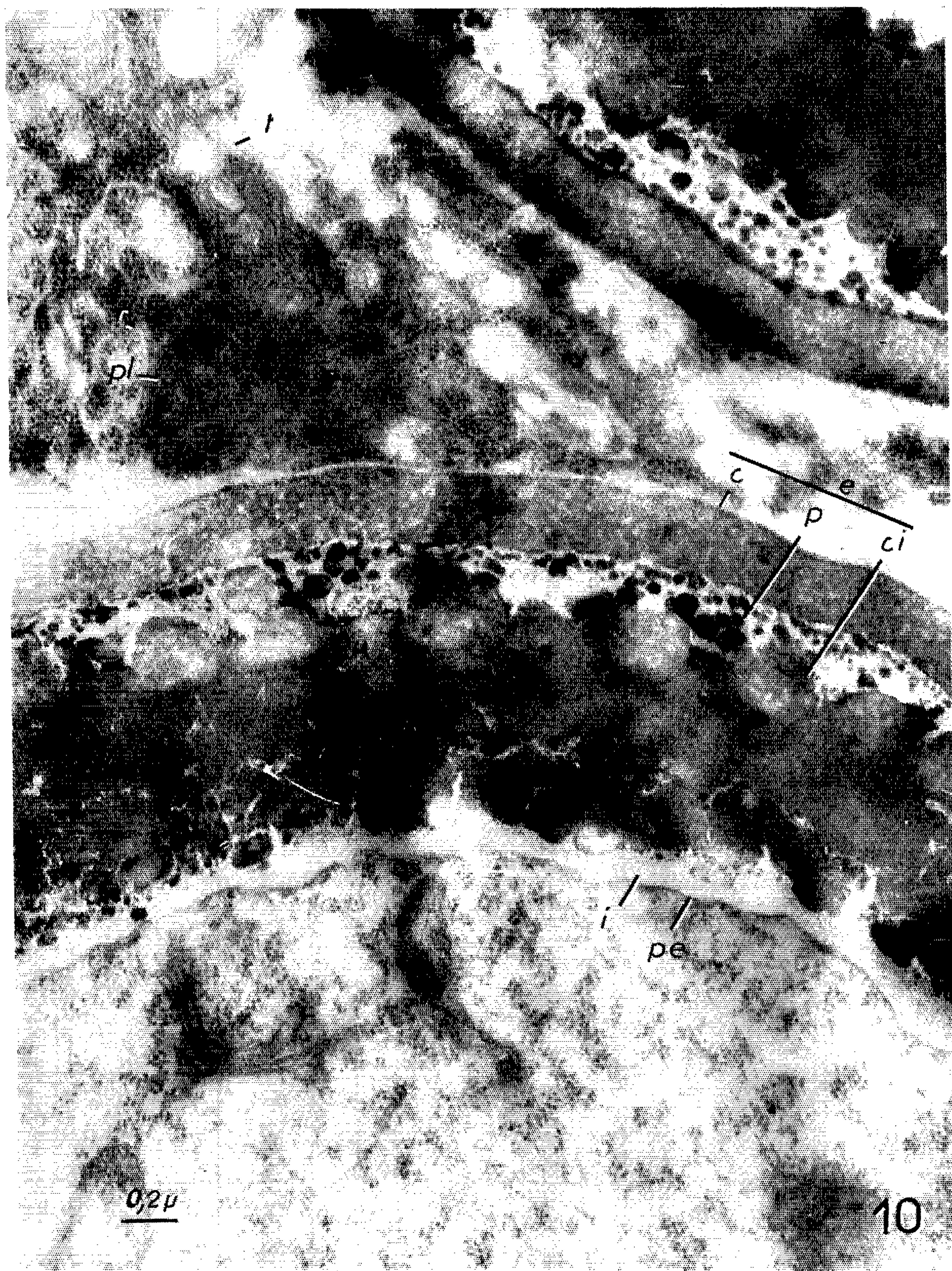

t
pl
c
e
p
ci
i
pe
0,2 μ
10

Fig. 7. — Les microspores (*mi*) s'isolent dans le sac pollinique, et les cellules du tapis (*t*) se détachent. La substance intersporale n'est plus distincte. L'exine (*e*) comprend toujours une couche superficielle, interrompue au niveau des pores en formation (*po*), et une couche de piliers, sous-jacente. (G × 7 500.)

Fig. 8. — Certaines cellules du tapis ont envahi l'espace compris entre les spores. L'exine comprend maintenant trois couches, dont la plus récente (*ci*) est aussi la plus interne et la plus épaisse. Les microspores se sont vacuolisées. (G × 4 200.)

Fig. 9. — Pore dans l'exine d'une jeune microspore. La pellicule ectoplasmique, légèrement déprimée en cupule, est isolée du milieu extérieur par une substance grise comportant un réseau fibrillaire, en continuité avec le réseau (*r*) réparti entre les piliers. (G × 55 000.)

Fig. 10. — Structure de la membrane sporale. La couche interne de l'exine (*ci*) comprend des globules associés entre eux. Entre l'exine (*e*) et la pellicule ectoplasmique (*pe*) légèrement sinueuse, l'intine (*i*) apparaît comme un espace clair, étroit, légèrement granuleux. La cellule du tapis possède des plastes denses (*pl*) et de nombreux ribosomes (*r*). (G × 55 000.)

à l'élaboration de cette membrane, après s'être profondément transformée et avoir disparu en tant que structure figurée.

Pendant un temps, les microspores sont libres dans le sac pollinique (*fig.* 7). Certaines s'accolent aux cellules du tapis (*fig.* 6). La substance osmiophile sécrétée par celle-ci s'incorpore alors à l'exine, dont la surface externe se hérisse çà et là d'aspérités, témoins d'une édification où interviennent directement les tissus sporophytiques. Un fin réseau *r'* s'établit entre la microspore et la cellule contiguë. Ces observations viennent à l'appui de l'hypothèse classique, défendue encore récemment par Rowley, Muhlethaler et Frey-Wyssling ([7]) pour le pollen de *Tilia*, par Heslop-Harrison ([3]), pour les microspores de *Silene*. Nous n'avons pas constaté qu'un cytoplasme continu joigne la microspore au tapis, contrairement aux conclusions de Chambers et Godwin ([1]).

Au niveau des pores de l'exine, la pellicule ectoplasmique (*fig.* 9, *pe*), déprimée en cupule, est séparée du milieu extérieur par un bouchon de substance grise, finement granuleux et fibrillaire. Cette substance est en continuité avec le réseau (*r*) qui emplit les espaces compris entre les piliers de l'exine. D'ailleurs, quelques piliers osmiophiles (*p*) sont enchâssés dans la zone superficielle.

L'exine s'épaissit encore et une nouvelle formation s'ajoute du côté interne des piliers (*fig.* 8, *ci*). Elle provient de l'activité du cytoplasme gamétophytique dont la pellicule s'applique normalement contre elle. Cette couche s'édifie d'une façon centripète, les nouvelles substances s'incorporant à la paroi préexistante sur la face interne. Très dense aux électrons, elle est finement granulaire (*fig.* 10). Sa surface interne, irrégulière, mammelonnée, présente de nombreuses anfractuosités qui pénètrent profondément dans l'épaisseur de la couche. Elles délimitent de volumineux globules, associés plus ou moins complètement entre eux.

Les cellules du tapis s'allongent vers l'intérieur du sac pollinique, et peuvent se détacher du reste de l'assise. Leur cytoplasme s'étale, entourant des microspores; il s'applique étroitement contre leur surface externe (*fig.* 8 et 10). Des leucoplastes denses et volumineux (*fig.* 10, *pl*), des ribosomes abondants (*r*) indiquent l'activité de ces cellules. Elles élaborent des granulations osmiophiles, qui sont excrétées et probablement incorporées à la couche superficielle de l'exine.

L'exine comprend alors trois couches, de nature analogue. Un espace clair annulaire très mince (*i*) apparaît ensuite entre elle et la pellicule ectoplasmique. Il s'élargit fréquemment d'une façon artificielle, car, dans ces microspores à paroi épaisse, le cytoplasme se contracte facilement pendant la fixation ou la déshydratation. Toutefois, cette formation est constante à ce stade et possède de fins précipités dans son épaisseur; elle représente l'intine.

Malgré l'intervention temporaire des cellules du tapis, les diverses enveloppes de la microspore dérivent essentiellement de l'activité du cytoplasme gamétophytique. Au cours des processus d'élaboration membranaire, les microspores utilisent cependant des substances qui proviennent des tissus sporophytiques voisins.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) T. C. Chambers et H. Godwin, *The New Phytologist*, 60, 1961, p. 393-399.
(2) H. G. Ehrlich, *Experim. Cell Res.*, 15, 1958, p. 463-474.
(3) J. Heslop Harrisson, *Nature*, 195, 1962, p. 1069-1071.
(4) L. Mangin, *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 644.
(5) P. Martens et L. Waterkeyn, *La Cellule*, 42, 1961-1962, p. 173-222.
(6) J. H. Rowley, *Grana Palynol.*, 2, 1959, p. 3-31.
(7) J. H. Rowley, K. Muhlethaler et A. Frey-Wyssling, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 537.
(8) L. Waterkeyn, *La Cellule*, 42, 1961-1962, p. 225-255.

(*Laboratoires de Botanique de l'E. N. S. et de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Données sur le développement et l'infrastructure de l'appareil cinétique dans les spermatides du* Polypodium vulgare. Note (*) de Mme **Jacqueline Vazart**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le « centrosome », simple granule détectable au microscope photonique dans le cytoplasme des cellules mères des spermatides, est en réalité constitué par l'accolement d'une demi-douzaine de bases flagellaires. Dans les spermatides, leur nombre s'accroît. D'abord disposées en oursin (le « blépharoplaste »), elles apparaissent ensuite régulièrement insérées le long d'une membrane solidaire du noyau. Infrastructure de cette membrane et des bases flagellaires.

Le prothalle des Fougères Polypodiacées porte des anthéridies qui renferment chacune à maturité 32 spermatozoïdes ciliés. Les cils font partie intégrante d'un appareil cinétique complexe dont l'ébauche apparaît brusquement dans le cytoplasme des cellules mères, lorsque l'anthéridie ne contient encore que 16 cellules.

En microscopie photonique, cette ébauche se présente sous l'aspect d'un granule basophile et sidérophile, considéré comme un « centrosome » par la majorité des auteurs. Cet organite se partage en deux corpuscules identiques avant la prophase de la dernière mitose spermatogène, et les deux « centrosomes-fils » occupent ensuite les pôles de la division. En télophase, ils grossissent rapidement pour donner le blépharoplaste qui vient ensuite s'aplatir contre le noyau et le ceinture d'une bande chromophile. Ce n'est que pendant la croissance de cette bande qu'on peut voir les flagelles se former à leur tour et s'allonger progressivement. Le noyau se montre solidaire de la bande cilifère et s'étire en hélice à son contact.

L'examen de ces différents stades au microscope électronique nous a permis de préciser un certain nombre de détails relatifs à l'infrastructure de l'appareil cinétique en cours de développement.

Dans les cellules mères des spermatides, on trouve, située à 1 μ environ de la surface du noyau, une douzaine de bases ou bourgeons flagellaires accolés latéralement et noyés dans une substance opaque aux électrons. Leur diamètre est de l'ordre de 0,1 μ. Face à cet ensemble le noyau montre une profonde invagination. Alentour, le cytoplasme est parsemé de très nombreux ribosomes et de mitochondries ovoïdes ou allongées qui affectent une disposition rayonnante. Il s'y mêle parfois un ou deux plastes régressés, toujours parfaitement reconnaissables. La fréquence et l'arrangement de ces deux catégories d'organites incitent à penser qu'ils sont l'objet d'une certaine attraction de la part de l'ébauche cinétique.

Dans les cellules en métaphase (*pl.* I), les bases flagellaires sont moitié moins nombreuses, probablement parce que le stade précédemment décrit se situe immédiatement avant la division du « centrosome ». Une préparation convenablement orientée les montre alors coupées transversalement.

Malgré la faiblesse du grandissement initial, on perçoit l'organisation caractéristique des flagelles : une couronne de fibres périphériques entoure à distance un cordon central auquel elles sont rattachées par neuf rayons (*fig.* 3). Mitochondries et plastes se sont écartés pour faire place à de nombreux canalicules peut-être en rapport avec le fuseau mitotique (*fig.* 2). Ils se rapprocheront après la fin de la division cellulaire.

Dans les spermatides (*pl.* II), le nombre des bourgeons flagellaires augmente : il en existe une vingtaine ayant la forme de petits cylindres longs d'environ 0,25 μ (*fig.* 4 et 5). Chacun est constitué d'un tube central d'où partent les rayons qui aboutissent à neuf fibres denses de petit diamètre (100 Å environ). Cette armature soutient un second système de fibres périphériques dont neuf groupes de trois sont probablement l'homologue des triplets du centriole (*fig.* 6). Toutefois, les rayons et le tube central n'ont jamais été décrits dans cet organite. A certains niveaux, le tube central apparaît partagé en deux par une cloison longitudinale. Les bourgeons flagellaires sont noyés dans une substance granuleuse dont les éléments ressemblent aux ribosomes disséminés partout ailleurs dans le cytoplasme. Le « blépharoplaste » comprend encore une formation membraneuse arquée située entre les bases flagellaires et le noyau (*fig.* 5, *bf*). Elle est composée de fibrilles dont l'accroissement provoquera la formation de la bande fibreuse, partie essentielle de la membrane cilifère qu'on trouve constituée aux stades ultérieurs.

On constate, en effet, à ces stades (*pl.* III et IV), que le « blépharoplaste » s'est transformé en une membrane hélicoïdale, amincie en pointe à son extrémité antérieure, et accolée en partie au noyau, en partie à un

Explication des Figures.

Planche I.

Cellule mère de spermatide
(coupe transversale au niveau du pôle dans une cellule en mitose).

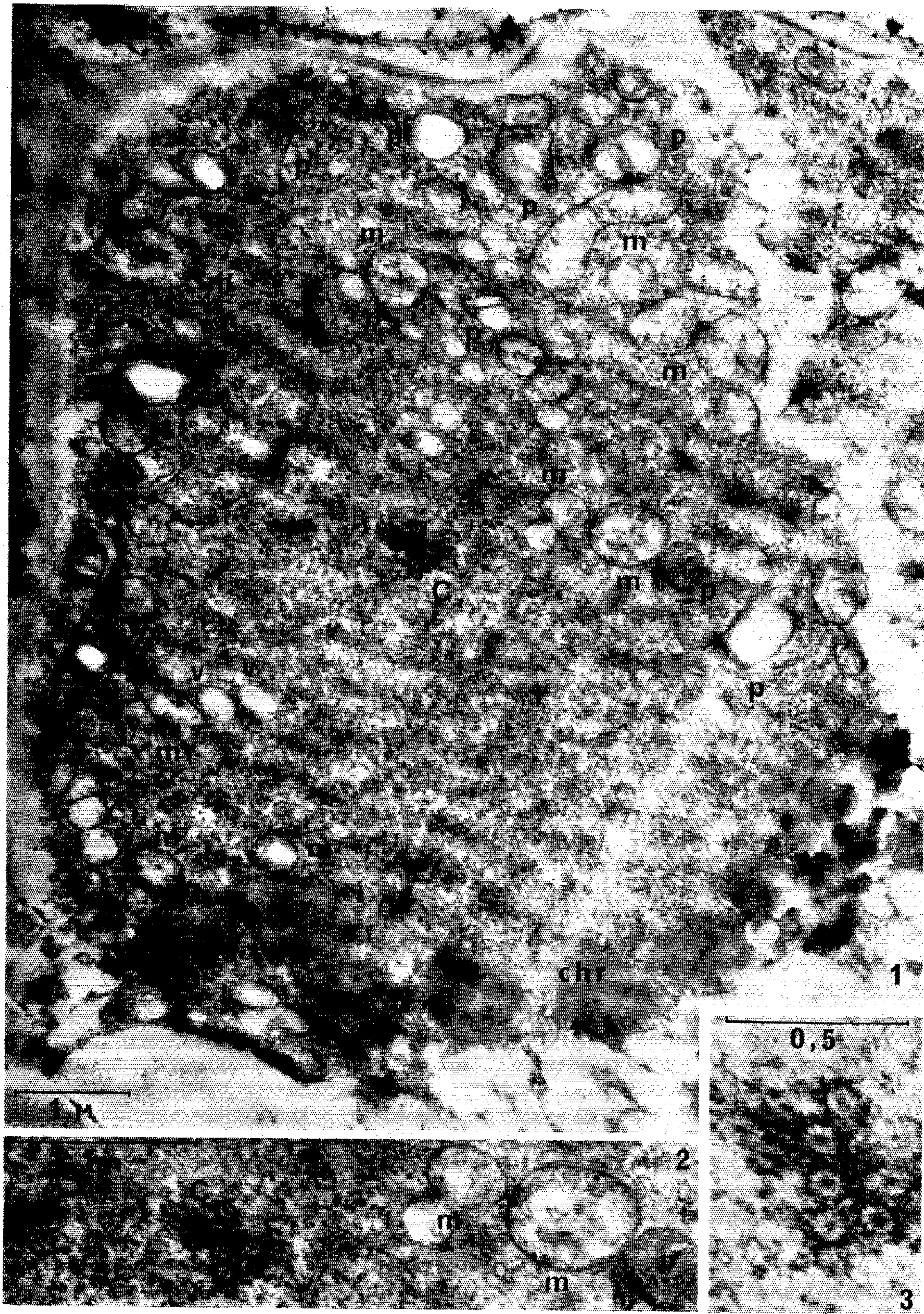
Fig. 1 (G × 18 000). Fig. 2 (G × 30 000). Fig. 3 (G × 60 000). (Grandissement initial × 5 000).
Le pôle est occupé par l'ébauche cinétique (C). Tout autour, les organites habituels : mitochondries (m), plastes régressés avec ou sans amidon (p), rares vacuoles reconnaissables à leur membrane simple (v). Sur le bord inférieur de la cellule, on distingue aussi des coupes transversales de chromosomes (chr). Dans cette anthéridie toutes les cellules sont en métaphase; il s'agit donc de l'extrémité de bras chromosomiques particulièrement longs.

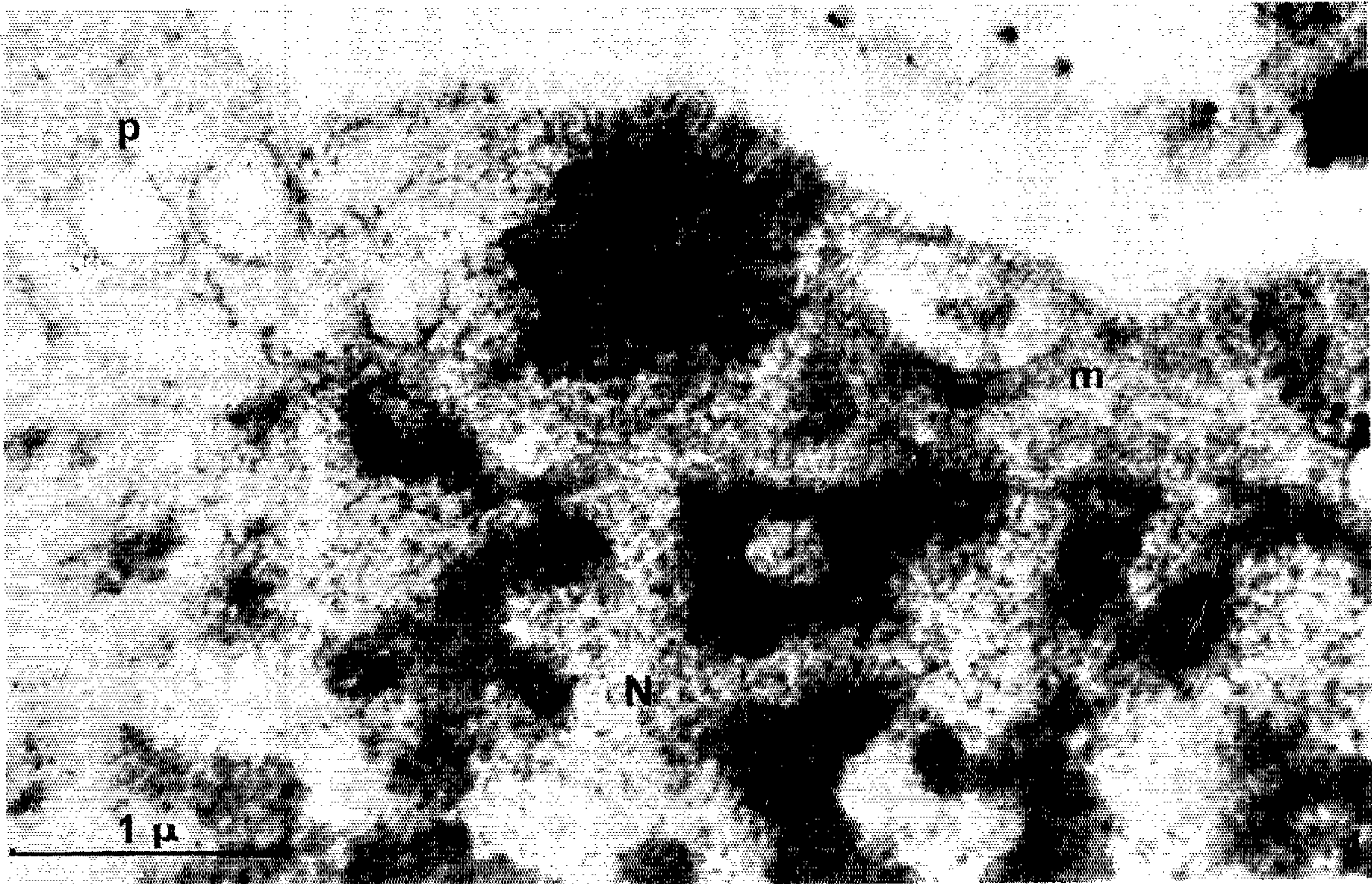
Fig. 2 et 3. — Agrandissements de deux régions de la précédente figure.

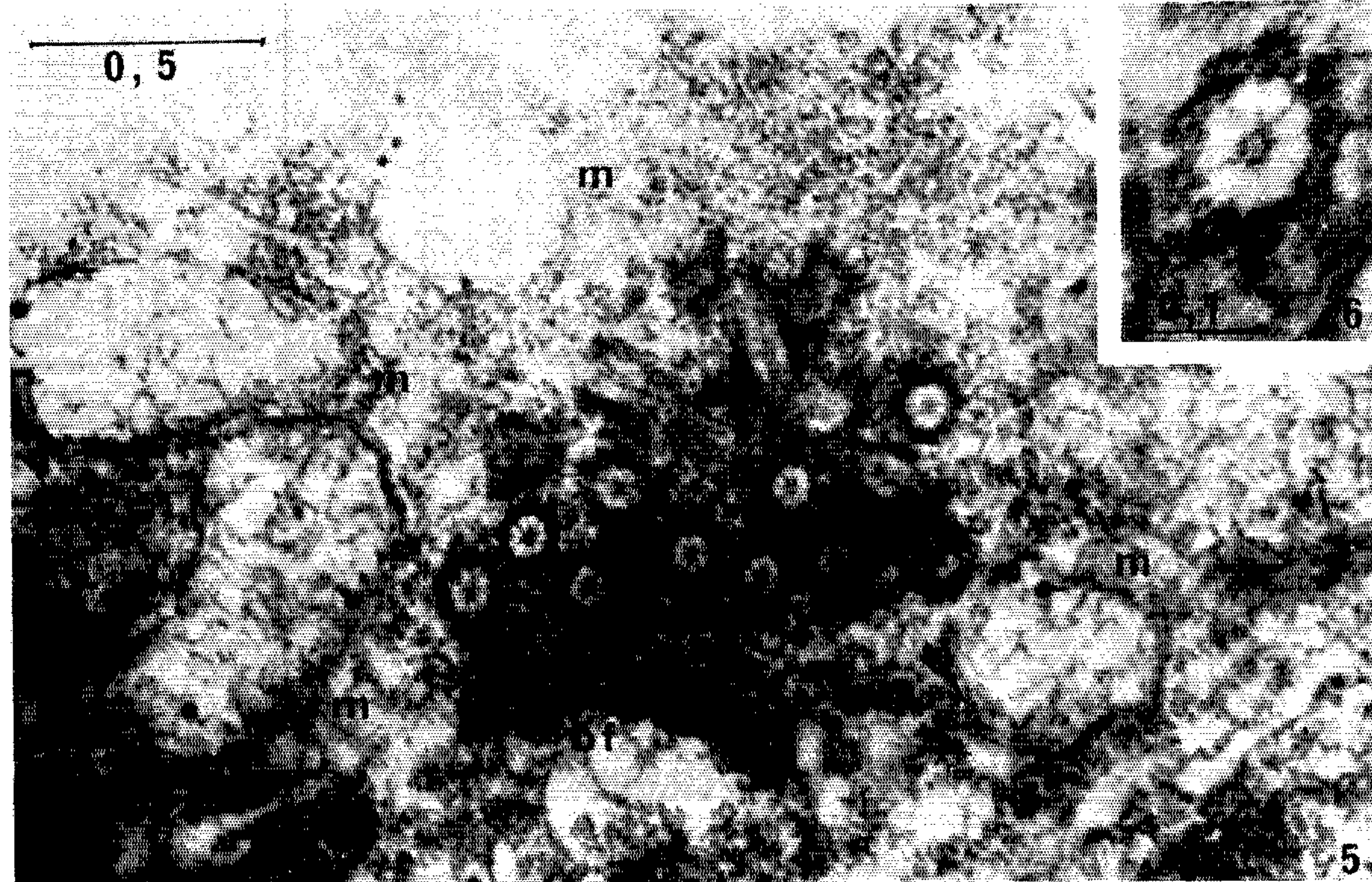
Planche II.

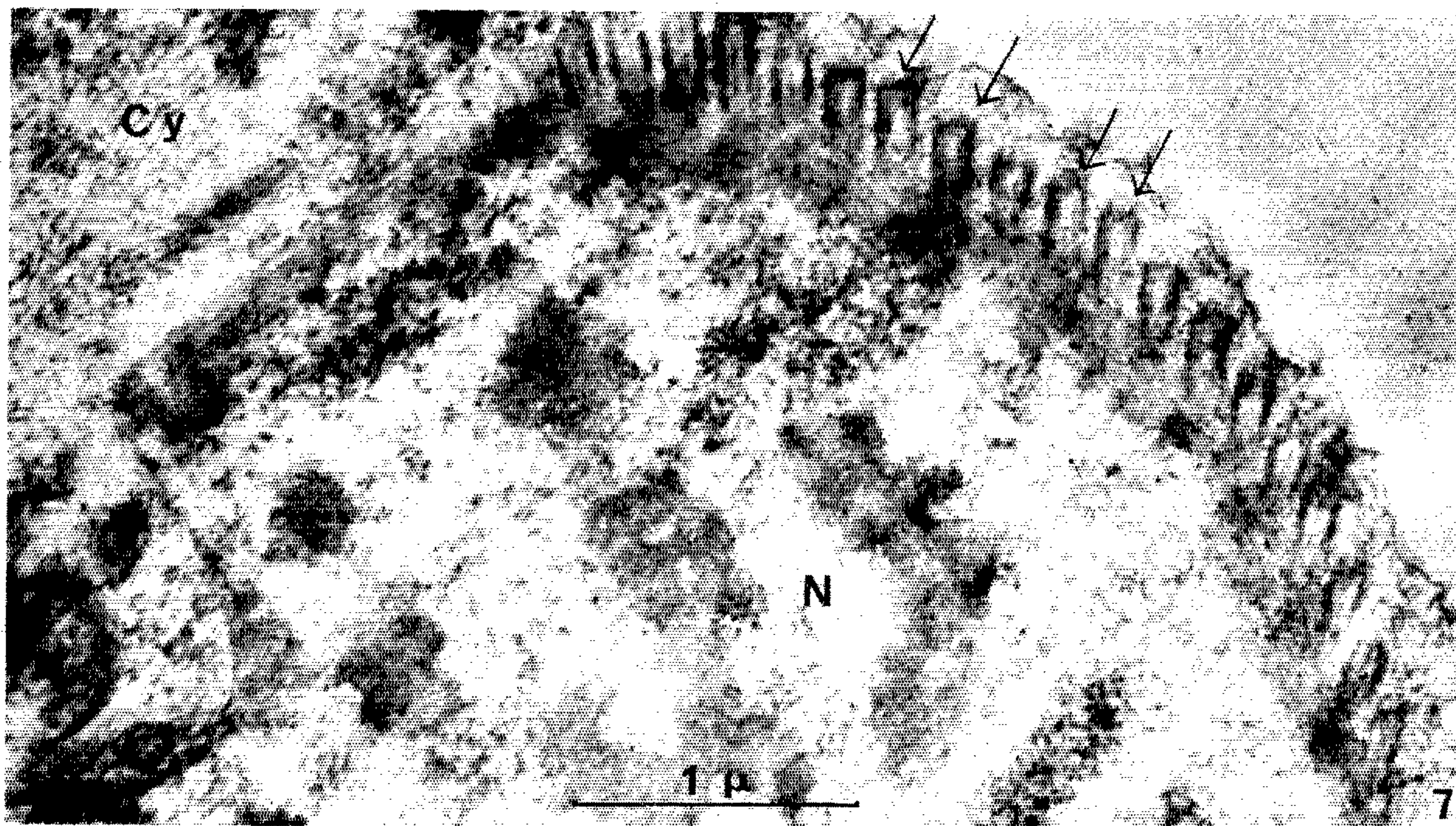
Spermatide (« blépharoplaste »).
Fig. 4 (G × 30 000) Fig. 5 (G × 50 000).

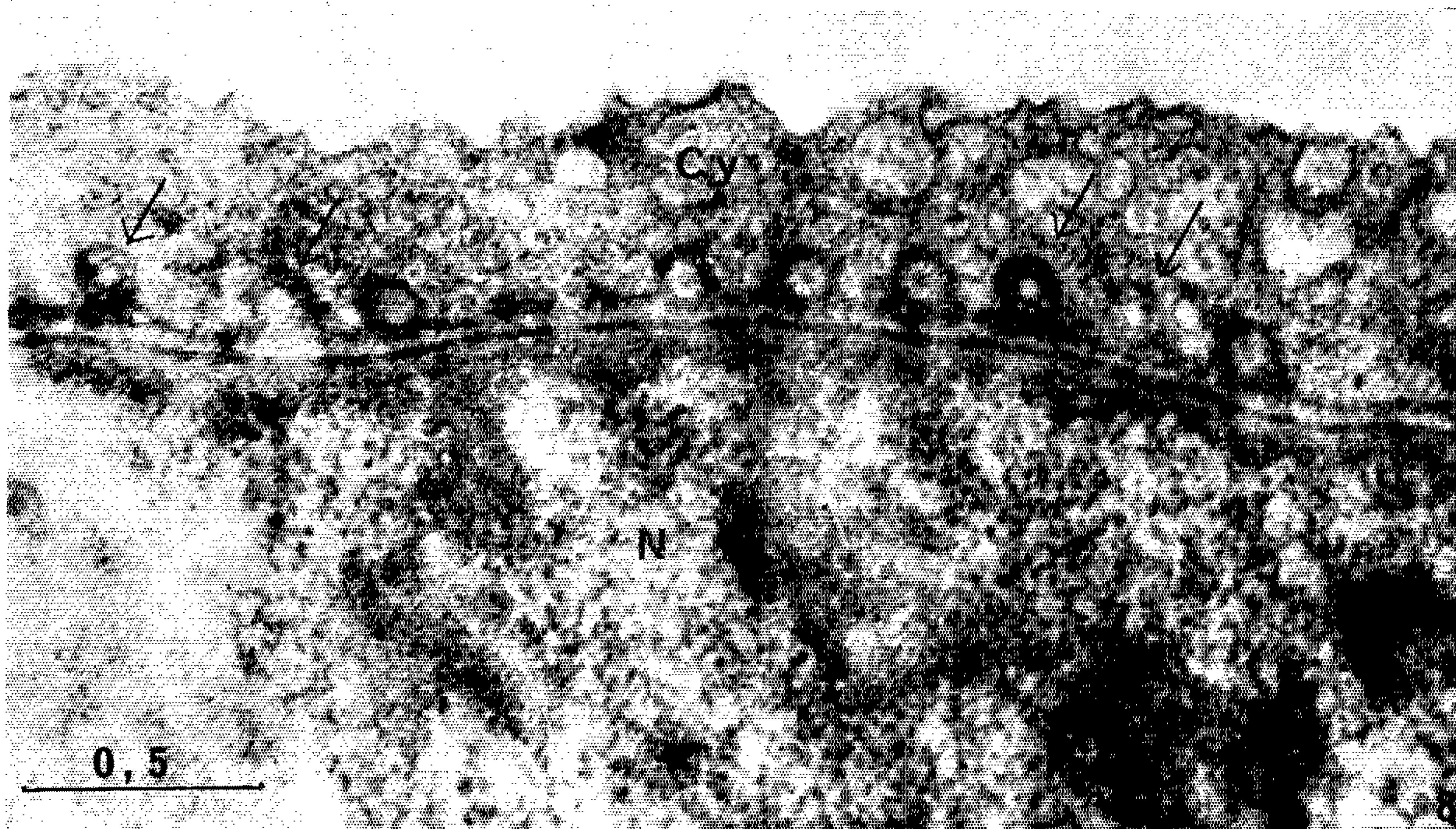
Fig. 6. — Détail de la coupe transversale d'un bourgeon flagellaire. bf, bande fibreuse; N, noyau (G × 150 000).


p
p
p
p
m
m
m
m
C
m
p
p
m
chr
1
0,5
1 μ
2
m
m
3


p
m
N
1 µ


0, 5
m
m
m
m
bf
6
5


Cy
N
1 µ
7


Cy
N
0, 5
8


M
N
9

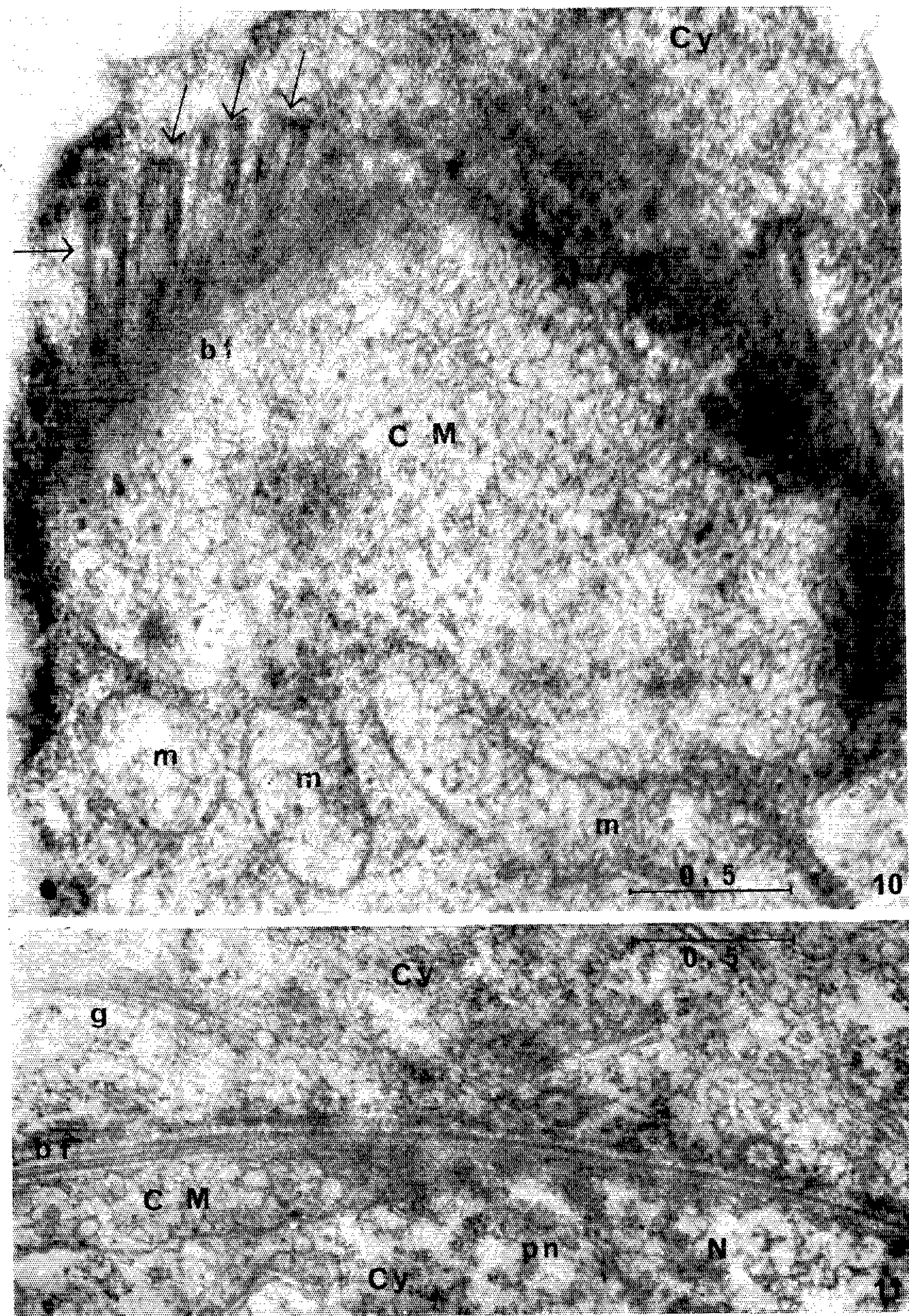

Cy
bf
C M
m
m
m
0,5
10
0,5
Cy
g
bf
C M
pn
N
Cy

Planche III.

Spermatide (développement de la membrane cilifère).
Fig. 7. — Coupe longitudinale par rapport aux bases flagellaires (G × 30 000).
Fig. 8. — Coupe transversale (G × 50 000).
Fig. 9. — Coupe transversale de la membrane cilifère (G × 60 000).
Cy, cytoplasme; CM, corps mitochondrial.

Planche IV.

Spermatide (coupes au niveau du corps mitochondrial).
Fig. 10. — Coupe tangentielle par rapport à la bande fibreuse. Corps mitochondrial (CM). Au-dessous, chondriosomes libres (m). Au-dessus, portion de la bande fibreuse (bf) et bases flagellaires coupées longitudinalement (G × 50 000).
Fig. 11. — Coupe transversale par rapport à la membrane cilifère (G × 50 000). pn, pore nucléaire.

corps mitochondrial volumineux formé par la fusion des chondriosomes disposés autour du blépharoplaste, ou par le développement particulier de l'un d'entre eux. Les bourgeons flagellaires sont insérés latéralement le long de cette bande (*fig.* 8).

La partie postérieure de la membrane cilifère adhère au noyau sur toute sa largeur. Sa partie moyenne en est solidaire sur la portion basale, et longe le corps mitochondrial sur sa portion sommitale. Sa partie antérieure ne s'accole pas au noyau et borde simplement le corps mitochondrial. Le raccord entre les parties antérieure et postérieure se fait en biseau, le contact avec le noyau étant de plus en plus large au fur et à mesure qu'on se déplace de l'avant vers l'arrière.

La membrane cilifère ne présente pas la même structure à tous les niveaux (*fig.* 8 et 9).

Dans la portion qui fait corps avec le noyau, on distingue, de l'extérieur vers l'intérieur, une première couche dense, opaque aux électrons, dans laquelle est partiellement encastrée la couronne de fibres périphériques des bourgeons flagellaires. L'une et l'autre ont d'ailleurs le même aspect. On trouve ensuite une couche claire, la bande fibreuse, une seconde couche claire et, enfin, une sorte de ciment très contrasté, qui se distingue mal de la chromatine nucléaire, et qui pénètre peu profondément dans le noyau. Il n'y a pas de membrane nucléaire différenciée entre celui-ci et la membrane cilifère.

Dans la portion accolée au corps mitochondrial, la couche dense externe est supprimée; il est flagrant que sa présence est liée à celle des bourgeons flagellaires qu'on ne trouve pas à ce niveau. La couche claire sous-jacente va aussi en s'amenuisant et sa présence n'est pas constante. La bande fibreuse devient donc le feuillet le plus externe de la membrane cilifère. Elle est doublée vers l'intérieur de la même couche claire qui la sépare du noyau, puis d'un triple feuillet formé de deux strates denses entourant

une strate claire. Cette structure semble parfois en continuité avec le ciment opaque qui soude la membrane cilifère au noyau. Elle est nettement séparée du corps mitochondrial qui apparaît normalement limité par sa double membrane.

Les bourgeons flagellaires commencent à croître. A la base, qui a la structure précédemment décrite, s'adjoint d'abord un segment dépourvu de toute formation centrale (*fig.* 7, 8 et 10, flèches), puis le corps flagellaire proprement dit, qui présente l'organisation habituelle : neuf fibrilles périphériques doubles entourant deux fibres centrales. Le tube central présent dans la base du flagelle n'est en continuité ni avec la gaine qui entoure ces deux fibres, ni avec les fibres elles-mêmes. Il est probable que, par contre, certaines des fibrilles périphériques de la base se poursuivent dans les fibrilles du flagelle.

Ces observations complètent celles de Manton [(1), (2)] et de Heitz [(3), (4)] concernant le spermatozoïde de *Pteridium aquilinum* et les spermatides des Bryophytes. L'infrastructure de la portion de la bande cilifère attenante au corps mitochondrial ressemble à celle du « Dreier Gruppe » de Heitz, qui occupe d'ailleurs la même position. La « double spirale » ou feuillet le plus externe de cette formation est en continuité avec la bande fibreuse décrite par Manton. Elle ne comprend que 4 ou 5 fibres chez le *Sphagnum*, 13 chez les Hépatiques et nous en avons dénombré environ 130 chez le Polypode.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) *J. Exper. Bot.*, 8, 1957, p. 382-400.
(2) *J. biophysic. bioch. Cytol.*, 6, 1959, p. 412-417.
(3) *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 399-401.
(4) *Proc. European regional Conf. electron Microscopy*, 2, 1961, p. 934-937.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'accumulation concomitante du saccharose et du tréhalose chez plusieurs espèces de* Sélaginelles *indigènes et exotiques.* Note (*) de M. **Marcel Quillet** et Mlle **Michèle Soulet**, présentée par M. Roger Heim.

Du tréhalose a été extrait en abondance des frondes de *Selaginella amœna*, *S. denticulata*, *S. spinulosa*, *S. cœsia arborea*. Il est accompagné d'une quantité non négligeable de saccharose qui a été obtenu cristallisé et pur. La présence concomitante de ces deux sucres éclaire le problème physiologique posé par la production du tréhalose par une plante verte.

Les Sélaginelles sont à notre connaissance les seules plantes vertes où la présence du tréhalose ait été signalée. Ce diholoside, formé de deux restes d'α-D glucopyranose solidement liés par leur groupement réducteur, considéré jusque-là comme le sucre des Champignons, a été aperçu pour la première fois en 1913 chez une Sélaginelle reviviscente d'Amérique équatoriale : *S. lepidophylla* par O. Anselmino et E. Gild. Il a été retrouvé ensuite dans les extraits d'une vingtaine de Sélaginelles du Japon par T. Yamashita et F. Sato (1929) [1]. Tous ces auteurs, discrets sur leur processus expérimental, semblent s'être attachés surtout à authentifier les cristaux venus assez facilement dans leurs liqueurs concentrées, et dont la présence était étonnante et caractéristique. Il n'était pas question d'autre réserve sucrée soluble.

Ces observations pouvaient poser un problème physiologique difficile non pas à leur époque, déjà ancienne, mais maintenant où l'on commence à connaître les mécanismes ordinaires de la photosynthèse. S'il est bien évident que le tréhalose des Champignons est produit aux dépens de sucres d'origine exogène, celui des Sélaginelles doit être synthétisé au contraire à partir de précurseurs issus exclusivement de l'activité chlorophyllienne; or on ne connaît aucun processus capable de fournir directement et exclusivement du tréhalose à partir du gaz carbonique et de l'eau.

Nous avons donc repris avec un peu plus de rigueur le travail des chercheurs japonais, en nous adressant toutefois à des espèces différentes récoltées tant en France continentale qu'en Corse ou à la Martinique afin d'étendre un peu leurs investigations.

Nous avons obtenu facilement la cristallisation du tréhalose à partir des extraits partiellement purifiés de *Selaginella amœna* (Spring), *S. spinulosa* (Al. Braun), *S. denticulata* (Link) et *S. cœsia-arborea* (Hort). Mais en vérifiant les constantes physiques des produits cristallins venus lentement dans les sirops alcooliques nous avons dû constater que nous avions affaire en réalité à un mélange où le saccharose entrait pour une part non négligeable.

La chromatographie de partage sur papier de l'extrait initial confirme immédiatement cette hétérogénéité et montre à côté du tréhalose et du

saccharose des taches de glucose et de fructose (révélateur au nitrate d'argent sodique). On n'a jamais trouvé de mannitol (révélateur au tétracétate de plomb).

Il est plus difficile d'obtenir séparément à l'état de pureté le saccharose et le tréhalose cristallisés. Ce dernier est presque toujours en grand excès et ces deux diholosides de même poids moléculaire cristallisent à peu près dans les mêmes conditions. Il n'est pas étonnant que le saccharose ait pu si longtemps passer inaperçu. La séparation rigoureuse n'a été obtenue que par l'emploi d'une colonne de poudre de papier Whatman, à partir d'un extrait particulièrement riche en saccharose, en utilisant le mélange butanol-éthanol-eau (45 : 5 : 10,2). Les fractions chromaticalement pures, rassemblées et concentrées à basse température cristallisent ainsi rapidement; une deuxième cristallisation dans l'eau nous a fourni une centaine de milligrammes de saccharose pur et un peu plus de tréhalose en cristaux tout à fait typiques dont les constantes physiques et chimiques étaient cette fois à moins de 1 % près les constantes théoriques.

La détermination de chacun des constituants dans les extraits a été obtenue par la méthode classique utilisant successivement l'hydrolyse enzymatique par l'invertase d'une levure haute puis l'hydrolyse acide; mais dans notre cas particulier qui exigeait pour l'hydrolyse acide des conditions très énergiques (H_2SO_4, 5 % en poids, 45 mn à 120°), il a fallu tenir compte de la quantité du sucre détruit dans ces conditions, évaluée sur des témoins (environ 30 %). Le tableau ci-dessous exprimé en grammes pour 100 de frondes sèches, résume ces résultats.

Espèces Lieux de récolte.	Date et mode de fixation.	Glucose et fructose.	Saccharose.	Tréhalose.	Total.
S. amœna (Serres d'Auteuil)........	juillet, aussitôt dans l'alcool fort bouillant	0,21	1,25	7,03	8,49
S. spinulosa (Crêt de la neige, Jura)..	juillet, aussitôt dans l'alcool fort bouillant	5,59	1,09	17,0	23,7
S. denticulata (Vico, Corse)..........	août, aussitôt dans l'alcool fort froid	1,13	0,57	11,2	12,9
S. cæsia-arborea :					
La Martinique....	octobre, séchée lentement à l'air humide	2,25	1,94	2,16	6,35
Serres d'Auteuil...	juin, aussitôt dans l'alcool fort bouillant	0,72	0,48	17,0	18,2

Le taux de tréhalose particulièrement élevé dans certaines frondes (17 %) paraît dépendre non seulement de l'espèce, mais aussi pour une large part de la date de la récolte et du soin apporté à la fixation du matériel. Comme chez les Champignons, le tréhalose paraît une réserve assez fugace. Le taux

du saccharose qui s'établit à un niveau beaucoup plus bas, puisqu'il ne semble pas dépasser 2 % du poids sec, semble un peu plus stable.

La présence constante du saccharose et de ses constituants dans les frondes vertes soulage grandement l'inquiétude du physiologiste. Le tréhalose ne lui apparaissant plus que comme un produit second, dérivant sans nul doute d'un remaniement du saccharose : premier sucre libre de la photosynthèse ordinaire. La tréhalase qu'il est facile de mettre en évidence dans les broyats fraîchement préparés (peut-être relique d'un métabolisme archaïque) est évidemment capable chez le vivant de synthétiser le tréhalose à partir du glucose (libre ou implicite) préformé.

Nous avons de bonnes raisons de penser qu'il en est de même dans les organismes : Algues bleues ou Algues rouges chez lesquelles on a plus récemment décelé du tréhalose, seul ou accompagné de glucosides, en l'abscence de réducteur appréciable. Le travail en cours nous permettra sans doute d'en apporter la preuve en faisant cristalliser du saccharose, au moins dans quelques cas spécialement favorables.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) T. YAMASHITA et F. SATO, *J. Pharm. Soc. Japan*, 49, 1929, p. 696.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Paris.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *L'influence du mildiou* (Peronospora tabacina *Adam*) *sur le Tabac éprouvé au stade cotylédon.* Note (*) de M. **André Racovitza**, présentée par M. Roger Heim.

Le « test cotylédon », découvert et préconisé par Schiltz et Izard [(6), (4)], constitue une méthode rapide et précise pour caractériser le degré de susceptibilité du tabac au mildiou. Comme l'exactitude de ce test a été confirmée par les auteurs et tout dernièrement par Pawlik et coll. (5), le groupe de travail « Peronospora » du Coresta (1) recommande dans sa résolution IV d'indiquer la réaction au test cotylédon pour caractériser les variétés de tabac résistantes au mildiou.

En utilisant ce test pour déterminer la résistance des hybrides de tabac en deuxième génération, nous avons remarqué que les plantes sensibles, présentant des conidiophores, étaient plus élevées que celles sans conidiophores, considérées comme résistantes.

Étant donné que la plupart des hypocotyles des plantes hybrides apparemment résistantes sont tout de même plus ou moins envahis par le mycélium du champignon, afin de vérifier notre constatation mentionnée plus haut, nous avons soumis au test cotylédon deux variétés, *Ghimpati* et *Wohlsdorfer* Burley, sensibles au mildiou, comparativement, selon deux variantes, infectée et non infectée. Ensuite, 6 jours après l'infection, nous avons mesuré la longueur de l'hypocotyle des plantes en expérience. Les mensurations correspondantes sont indiquées dans le tableau I, d'où il ressort que l'hypocotyle des plantes infectées est nettement plus long que celui des plantes saines.

Tableau I.

Variation de la longueur de l'hypocotyle de deux variétés cultivées de tabac, sensibles au mildiou, obtenue par le test cotylédon.

Nom de la variété.	Variante.	n.	Variation de la longueur de l'hypocotyle (mm).	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$ (mm).	σ (mm).	D (mm).	Indice S.
Ghimpati.	Infectée......	119	5,0-10,0	7,63 ± 0,08	± 0,97	1,84	18
	Non infectée...	100	3,8- 7,1	5,79 ± 0,06	± 0,68	-	-
Wohlsdorfer Burley.	Infectée......	86	2,5- 6,7	4,56 ± 0,08	± 0,82	0,88	7
	Non infectée...	100	1,7- 6,2	3,68 ± 0,10	± 1,02	-	-

Par la suite, nous avons examiné trois hybrides, *Virginia* Resighea 32 × S390/1F$_2$, *Virginia* Resighea 32 × S390/1F$_3$ et *Hicks* résistant × *Wohlsdorfer* Burley F$_3$, éprouvé par la même technique, en mesurant la longueur de l'hypocotyle, tant chez les plantes sensibles, ayant des conidiophores,

que chez les plantes résistantes, sans conidiophores. Les résultats sont indiqués dans le tableau II, d'où l'on constate qu'il y a des différences de 1 à 2 mm entre les deux variantes, chez les trois hybrides, différences qui sont hautement significatives comme dans le cas des variétés sensibles, étudiées plus haut.

TABLEAU II.

Variation de la longueur de l'hypocotyle de trois hybrides de tabac, obtenue par le test cotylédon.

Nom de l'hybride.	Susceptibilité des plantes.	n.	Variation de la longueur de l'hypocotyle (mm).	$\overline{X} \pm S_{\overline{x}}$ (mm).	σ (mm).	D (mm).	Indice S.
Virginia R 32 × S 390/1 F_2.	Sensibles.....	160	2,5-7,1	4,49 ± 0,06	± 0,88	0,99	13
	Résistantes...	230	2,1-5,8	3,50 ± 0,04	± 0,74	-	-
Virginia R 32 × S 390/1 F_2.	Sensibles.....	70	3,8-6,7	5,15 ± 0,07	± 0,64	1,97	22
	Résistantes...	100	2,1-5,0	3,18 ± 0,05	± 0,59	-	-
Hicks rés. × *W.* Burley.	Sensibles.....	84	2,5-6,2	4,29 ± 0,12	± 1,1	1,31	10
	Résistantes...	153	1,7-5,8	2,98 ± 0,06	± 0,77	-	-

D'autre part, nous avons mesuré la longueur de la racine, du collet jusqu'à son extrémité, des plantes sensibles, portant des conidiophores, chez l'hybride *Virginia* Resighea 32 × S 390/1 F_2, comparativement aux plantes résistantes, privées de conidiophores. Les résultats indiqués dans le tableau III montrent qu'il n'y a aucune différence significative entre ces deux variantes.

TABLEAU III.

Variation de la longueur de la racine de l'hybride Virginia *Resighea* 32 × S 390/1 F_2, *obtenue par le test cotylédon.*

Susceptibilité des plantes.	n.	Variation de la longueur des racines (mm).	$\overline{X} \pm S_{\overline{x}}$ (mm).	σ (mm).	D (mm).	Indice S.
Sensibles........	155	1,7-6,2	4,3 ± 0,77	± 0,96	0,5	-
Résistantes.......	165	2,1-7,1	4,8 ± 0,06	± 0,8	-	0,6

Ainsi, l'influence du champignon reste localisée à l'hypocotyle, qui est seul envahi par le mycélium.

Nous avons cherché l'explication de cette croissance anormale de l'hypocotyle. Dans ce but, nous avons mesuré la longueur et la largeur des cellules épidermiques situées à environ mi-hauteur de l'hypocotyle chez plusieurs plantes « testées », choisies de même grandeur. Ces mensurations ont été effectuées sur l'hybride *Virginia* Resighea 32 × S 390/1 F_2, ayant des hypocotyles de 3,4 mm et sur la variété *Ghimpati*, ayant des hypocotyles de 6,4 mm.

Les résultats indiqués dans les tableaux IV et V montrent que les cellules épidermiques des hypocotyles des plantes hybrides et de la variété sensible sont très nettement plus longues; par contre, la largeur de ces cellules n'est pas toujours plus grande.

TABLEAU IV.

Variation de la longueur des cellules épidermiques de l'hypocotyle de deux sortes de tabac, obtenue par le test cotylédon.

Sorte de tabac.	Variante.	n.	Variation de la longueur des cellules (μ).	$\overline{X} \pm S_{\overline{x}}$ (μ).	σ (μ).	D (μ).	Indice S.
Ghimpati.	Infectée	172	282,6-705,5	481,0 ± 7,5	± 99,3	107	11
	Non infectée...	164	182,6-581,0	373,7 ± 5,2	± 85,8	-	-
Virginia R × S 290/1 F_2.	Sensible (*)....	171	16,6-348,6	210,0 ± 4,0	± 52,3	36	7
	Résistante (**)...	257	8,3-315,4	174,0 ± 2,6	± 43,0	-	-

(*) Plantes ayant des conidiophores.

(**) Plantes choisies parmi celles sans mycélium dans l'hypocotyle, donc plus ou moins équivalentes à une variante non infectée.

TABLEAU V.

Variation de la largeur des cellules épidermiques de l'hypocotyle de deux sortes de tabac, obtenue par le test cotylédon.

Sorte de tabac.	Variante.	n.	Variation de la largeur des cellules (μ).	$\overline{X} \pm S_{\overline{x}}$ (μ).	σ (μ).	D (μ).	Indice S.
Ghimpati.	Infectée	143	16,6-45,0	25,6 ± 0,5	± 6,0	-	-
	Non infectée...	171	12,4-49,8	26,4 ± 0,4	± 5,8	0,8	0,1
Virginia R × S 390/1 F_2.	Sensible.......	157	12,5-49,8	30,2 ± 0,5	± 6,97	6,5	11
	Résistante	208	12,5-37,3	23,7 ± 0,3	± 5,22		-

On peut en déduire que la différence de longueur des hypocotyles des plantes infectées est due à un allongement des cellules et non pas à une prolifération du méristème apical. Cet allongement qui, d'après notre appréciation, n'est pas limité uniquement aux cellules épidermiques, est vraisemblablement dû à une phytohormone élaborée par le parasite, dont l'identité n'est pas encore établie.

Ainsi, le *Peronospora tabacina* élabore diverses substances, qui ont déjà été signalées par Izard ([2]), Izard et Cradouteaud ([3]) et Shepherd et Mandryk ([7]), dans les extraits de conidies ou de feuilles attaquées par ce champignon. Selon ces auteurs, parmi celles-ci on peut distinguer des substances inhibitrices de croissance, d'autres corps qui ont peut-être des propriétés de toxines et finalement des substances ayant des propriétés auxiniques, mises en évidence par le « test avena » et dont nous avons décrit plus haut l'effet sur l'hypocotyle des plants de tabac.

L'identification de toutes ces substances et leur interaction dans le métabolisme de la plante nourricière pourront peut-être expliquer le mécanisme de la résistance du tabac au mildiou.

(*) Séance du 29 juin 1964.
(1) *Bull. Inform. Coresta*, 4, 1964, p. 10.
(2) C. Izard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2756.
(3) C. Izard et J. Cradouteaud, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1773.
(4) C. Izard et P. Schiltz, *Bull. Inform. Coresta*, 2, 1963, p. 7-10.
(5) A. Pawlik, K. Schmid, F. Sprau et E. Krauss, *Z. Pflanzkrankh. Dtsch.*, 70, n° 6, 1963, p. 332-339.
(6) P. Schiltz et C. Izard, *C. R. Acad. agric. Fr.*, 48, n° 3, 1962, p. 561-564.
(7) C. J. Shepherd et M. Mandryk, *Trans. Brit. mycol. Soc.*, 45, n° 2, 1962, p. 233-244 (Résumé dans *Bull. Inform. Coresta*, 4, 1962, p. 125).

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'hormone hypophysaire folliculo-stimulante de Mouton chez le Rat mâle hypophysectomisé.* Note de
M. **Robert Courrier**, Membre de l'Académie, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Claude Hermier** et **Marian Jutisz**.

Des doses très faibles (2 ou 4 μg/jour) d'une préparation hautement purifiée de FSH hypophysaire de Mouton, déterminent la spermatogenèse et la spermiogenèse chez des rats hypophysectomisés dont les tubes séminifères sont involués. On voit se former des spermatozoïdes alors que les vésicules séminales et la prostate ne semblent le plus souvent réagir que d'une façon à peine décelable.

On admet généralement l'existence de deux gonadostimulines distinctes. Chez le mâle, FSH régit l'activité spermatogénétique et ICSH (ou LH) détermine la sécrétion des cellules de Leydig de la glande interstitielle du testicule. En réalité le rôle de ces deux hormones gonadotropes n'est pas encore définitivement élucidé. En plusieurs publications, M. Aron et son collaborateur J. Marescaux (1) opposent à la conception classique une conception uniciste selon laquelle les deux sortes d'effets gonadotropes seraient suscités par une seule hormone dont les modalités d'action seraient d'ordre purement quantitatif. Certains auteurs estiment que ICSH remplit un rôle essentiel dans le déroulement des processus spermatogénétiques; son action serait plus importante que celle de FSH sur l'activité des tubes séminifères. M. Woods et M. Simpson (2) rappellent que la spermatogenèse est maintenue chez le Rat qui reçoit, immédiatement après l'hypophysectomie, soit le facteur ICSH, soit un androgène. Ils étudient les propriétés d'une FSH de Mouton préparée selon leur méthode, ils en donnent la teneur en LH et affirment qu'à elle seule, elle est incapable de rétablir l'activité spermatogénétique chez le Rat hypophysectomisé depuis 14 jours. Pour eux, nulle hormone hypophysaire n'est efficace sur cette fonction en l'absence d'ICSH. La synergie de ICSH avec FSH assure la spermatogenèse et la croissance des glandes accessoires. Le meilleur résultat est obtenu en ajoutant aux deux facteurs gonadotropes l'hormone de croissance et la prolactine.

A. J. Lostroh (3) opère sur des rats hypophysectomisés depuis 6 mois. Elle utilise l'étalon FSH (S_1) du « National Institute of Health » (N. I. H.), celui-ci renferme 0,6 % de ICSH d'après Parlow. Chaque animal en reçoit 100 μg/jour pendant 15 jours. Le testicule s'hypertrophie et dans les tubes séminifères apparaissent des spermatides en « phase de Golgi ». D'après C. P. Leblond et Y. Clermont (4), ces spermatides, encore arrondies, représentent les premiers pas de la spermiogenèse, elles sont fort éloignées de la phase terminale de maturation caractérisée sur les préparations histologiques par une tête foncée qui devient falciforme. Pour Lostroh, ICSH seule ne stimule pas les tubes séminifères. FSH, en présence de ICSH (moins de 1 μg/jour), est douée d'une certaine efficacité et agit sur certaines

étapes critiques de l'évolution du spermatocyte de premier ordre. C'est l'androgène qui produit un état intratubulaire favorable au développement des cellules germinatives ([21]).

TABLEAU I.

Activité spécifique FSH *des fractions étudiées.*

Méthode de Steelman et Pohley ([4]).

Standard utilisé : NIH-FSH-S_1 ([5]) ; λ, indice de précision.

Fractions.	Rapport des activités.	Intervalle de confiance ($p = 0{,}05$).	λ.
HDe 51	6,30	3,56-11,12	0,21
Sx 128	24,30	17,04-34,65	0,16
Sx 127 (*)	30,13	23,59-38,48	0,11

(*) L'activité de ce produit est donnée avant le traitement par la trypsine.

M. Herlant a rédigé récemment ([5]) une excellente mise au point à propos du problème de l'action des gonadotrophines hypophysaires sur le testicule. Il admet la dualité gonadotrope, mais pour lui l'action des deux hormones n'est apparemment pas aussi spécifique qu'on l'imaginait à l'origine.

TABLEAU II.

Étude de l'action de la trypsine sur une fraction de FSH *issue du Séphadex* (Sx 121).

$\left(24\text{ h à }37°\text{C, pH }8{,}1\text{; rapport }\frac{S}{E} = 50.\right)$

Standards : NIH-FSH-S_1 et NIH-LH-S_1.
R. A., Rapport des activités avec intervalle de confiance.
λ, indice de précision.

	Activité FSH.		Activité LH.	
Traitement.	R. A.	λ.	R. A.	λ.
Avant traitement	11,65 (7,67-17,76)	0,18	0,0031 (0,0048-0,0016)	0,44
24 h à 37°C sans trypsine...	9,34 (6,56-13,30)	0,15	-	-
24 h à 37°C avec trypsine...	9,49 (6,62-13,60)	0,16	0,001 (0,0003-0,003) (*)	-

(*) Ce dosage a été fait en utilisant deux doses de standard et une seule dose d'inconnu.

Nous avons décrit précédemment [([6]), ([7]), ([8])] le procédé d'obtention de FSH de mouton à l'état très purifié, titrant 23 à 24 unités NIH-FSH-S_1 par milligramme. Nous avons amélioré l'activité spécifique de cette préparation en effectuant plusieurs recyclages sur Sephadex G 100 et nous avons obtenu une fraction titrant environ 30 unités FSH-NIH-S_1 par milligramme (tableau I). La contamination en hormone ICSH de cette fraction de FSH, estimée par un dosage spécifique [([9]), ([10]), ([11])] à environ 0,3 % de LH-NIH-S_1, a pu encore être abaissée à moins de 0,1 % par un traitement enzymatique (tableau II). De plus, dans un dosage permettant de déceler un minimum de 1 m. U. de TSH, nous n'avons

pas trouvé de réponse significative en injectant au rat 1 mg de cette fraction FSH [([12]), ([13])].

Dosages biologiques. — La FSH a été dosée chez le Rat de souche Holtzman par la méthode de Steelman et Pohley ([14]) et son activité spécifique comparée à celle de l'étalon NIH-FSH-S_1 ([15]) : une unité FSH correspond à 1 mg de cet étalon. La LH a été dosée également chez le Rat Holtzman par la méthode de Parlow [([9]), ([10]), ([11])] utilisant la déplétion de l'acide ascorbique ovarien. Cette activité a été rapportée à celle de l'étalon NIH-LH-S_1 ([15]) : une unité LH est égale à l'activité comprise dans 1 mg de l'étalon. L'activité TSH a été estimée par la méthode de Mc Kenzie ([12]) transposée chez le Rat Holtzman de 50 g. La comparaison a été faite avec l'étalon TSH-USP et l'activité exprimée en unités USP.

La comparaison des activités a été effectuée par la méthode en quatre points ([16]) et les résultats ont été étudiés par une analyse de variance et une analyse factorielle des effets des doses. De plus, pour LH, une analyse de covariance a été faite afin de calculer les valeurs des moyennes ajustées qui ont fait l'objet de comparaisons multiples à l'aide du test de Dunnet [([17]), ([18])].

Produits et méthodes. — Trois types de fractions de FSH ont été étudiées :

— HDe 51 résultant d'une chromatographie sur DEAE-cellulose ([7]);

— Sx 128 ayant subi en plus trois fractionnements sur Séphadex G 100 ([8]);

— Sx 127 purifiée sur Sephadex et soumise à un traitement par la trypsine, suivant la technique ci-dessous, afin de diminuer son contenu en LH.

L'activité FSH de toutes ces fractions a été rapportée dans le tableau I.

Ne disposant pas de quantité suffisante de ces produits hautement actifs, nous avons étudié, pour son contenu en LH, une fraction FSH (Sx 121) analogue aux précédentes, mais à activité plus faible. Ce contenu peut être estimé en Standard NIH-LH-S_1 à environ 0,3 % (tableau II). La contamination en LH de cette fraction peut être abaissée à moins de 0,1 % par digestion au moyen de la trypsine : 24 h à 37°; pH 8,1; rapport S/E = 50 ([19]). Nous avons vérifié que, si l'activité FSH de cette fraction a été légèrement diminuée sous l'effet de la température (d'environ 20 %), le traitement par l'enzyme ne l'affectait pas.

Résultats. — Nous classons nos résultats biologiques en deux chapitres (tableaux III et IV).

Nous avons tout d'abord opéré sur des rats Wistar mâles adultes hypophysectomisés à l'âge de 5 mois, ils avaient reçu au même moment l'hypophyse d'une sœur sous la capsule du rein. Ce greffon s'était résorbé chez ceux que nous utilisons. C'est ainsi que 4 mois après la tentative de greffe, le testicule gauche prélevé avait un poids et une structure caractéristiques du sujet simplement hypophysectomisé; l'étude histologique révélait la

déficience profonde de l'activité spermatogénétique : les tubes séminifères très rétractés, renfermaient quelques spermatocytes et des cellules multinucléées signant la dégénérescence de la lignée; il n'y avait pas trace de spermatozoïdes. Nous apportons dans le tableau III quelques résultats individuels obtenus chez de tels animaux traités pendant un mois soit avec la préparation HDe 51 injectée à la dose quotidienne de 50 µg en deux fois, soit avec la préparation Sx 128, injectée à la dose quotidienne de 10 µg en deux fois.

TABLEAU III.

Rats Wistar ♂	Hypophysectomie et greffe le 26-10-1963 Poids du corps g	Poids du testicule gauche prélevé le 4-3-1964 mg	Traitement FSH début le : 14-3-1964 µg/jour	Autopsie le 14-4-1964 Poids du corps g	Testicule droit Poids (mg) et Structure	Poids des glandes		
						les 2 vésicules séminales mg	les 2 Thyroïdes mg	les 2 Surrénales mg
N° 5151 né le 17-6-63	320	163	Prépar. H. De-51 50	215	406 act. spermatogen. quelques têtes spermatozoïdes	105,0	8,0	9,0
N° 5152 né le 17-6-63	300	213	Prépar. H. De-51 50	255	814 forte act. spermatog. -spermatoz. dans épididyme	79,0	10,0	10,0
N° 5154 né le 17-6-63	280	180	Prépar. H. De-51 50	205	612 nombreux spermatozoïdes mûrs.	100,0	9,0	8,5
N° 5149 né le 27-5-63	277	207	Prépar. Sx. 128 10	255	424 act. spermatogén. spermatozoïdes	85,0	11,0	13,0
N° 5153 né le 17-6-63	256	152	Prépar. Sx. 128 10	180	430 act. spermatogén. têtes spermatozoïdes	76,0	9,5	10,0

Nous avons réalisé une autre expérience avec des rats Holtzman mâles impubères, hypophysectomisés à l'âge de 24, 25 ou 26 jours. Deux semaines

EXPLICATION DES PLANCHES.

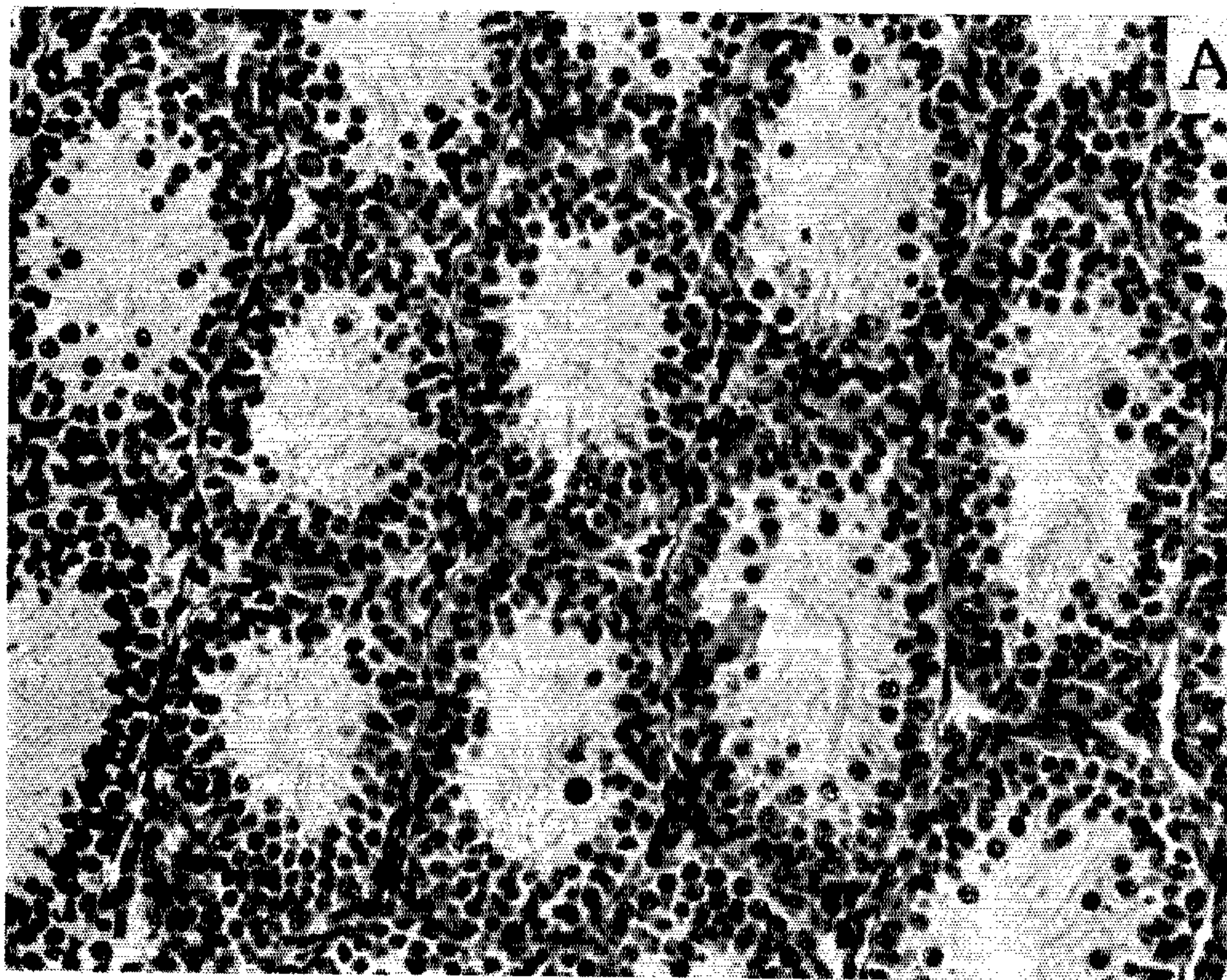
Planche I.

A. Testicule rat, lot C, n° 5 (G × 290) avant le traitement.
B. Testicule rat, lot C, n° 5 (G × 290) après le traitement.

Planche II.

Bas : Un tube séminifère du rat, lot B, n° 5 (G × 400), après le traitement.
Haut : Vésicules séminales.

A : *gauche*, rat A 9; *droit*, *rat* A 3.
B : *gauche*, rat B 5; *droit*, rat B 11.
C : *gauche*, rat C 8; *droit*, rat C 6.
D : Rats témoins normaux.


A

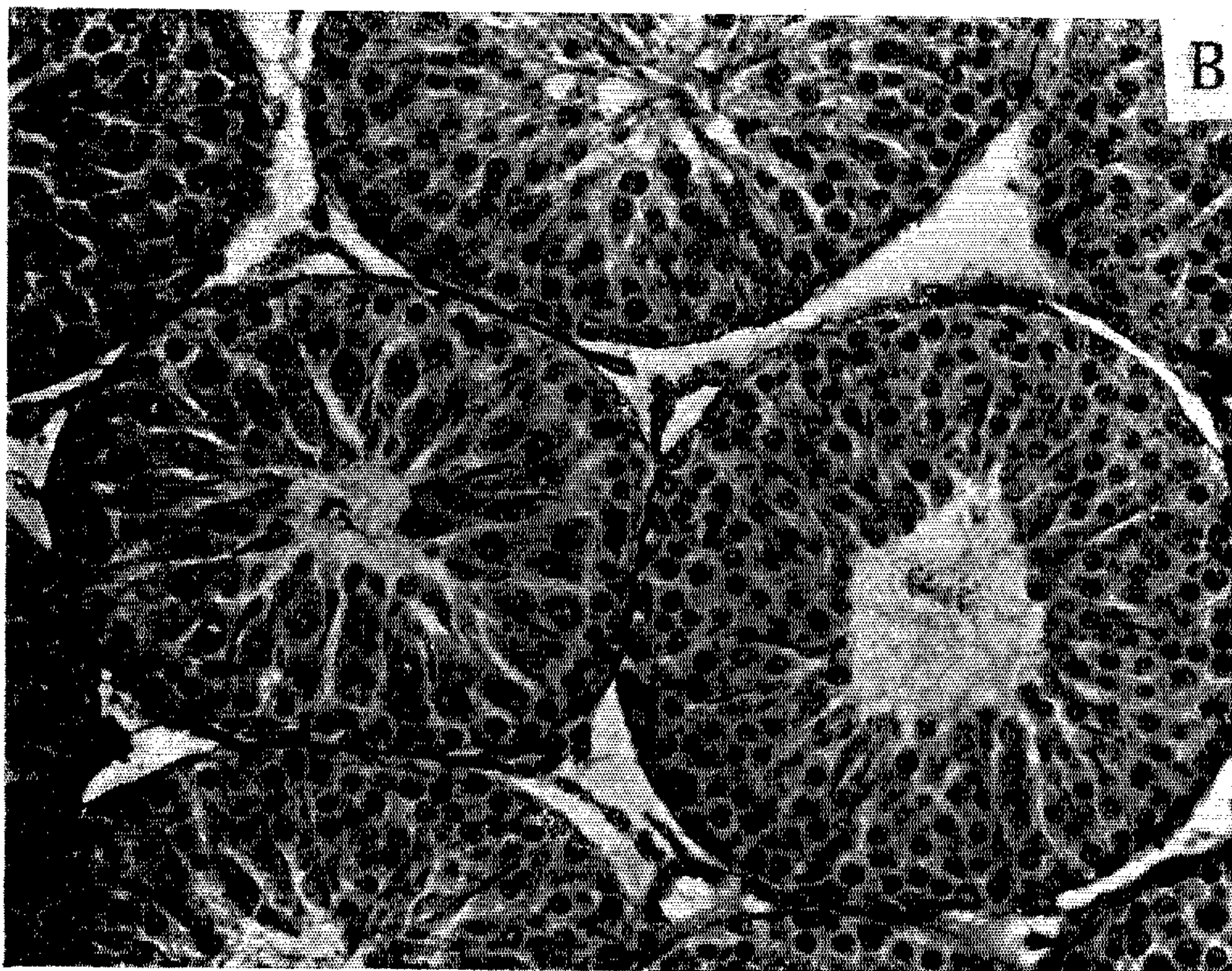

B

TABLEAU IV.

(Animaux utilisés : Rats Holtzman hypophysectomisés depuis 15 jours).

N° Rat	Testicule gauche (avant traitement) mg	Début traitement	Autopsie Date Poids du corps: g	Testicule droit Poids (mg) et Structure	Poids des glandes: Prostate ventrale mg	les 2 vésicules séminales. mg	les 2 Thyroïdes mg	les 2 Surrénales mg
			LOT A	(Excipient)				
1	67,5	9-5-64	28-5-64 65	42 Tubes rétractés, quelques spermatocytes et cellules multinucléées.	4,0	5,0	3,0	3,5
2	70,0	id	6-6-64 67	59 id	5,0	8,0	4,0	7,0
3	60,0	id	16-6-64 75	54 id	7,0	8,0	4,0	8,0
4	70,0	id	6-6-64 73	60 id	9,0	9,5	3,0	7,0
9	110,0	19-5-64	19-6-64 102	77 id	3,8	10,5	4,5	9,0
11	88,0	id	19-6-64 75	85 id	4,8	8,0	3,0	8,0
			LOT B	(2 μg FSH Sx. 127 par jour)				
1	58,0	9-5-64	28-5-64 68	150 Spermatogénèse active spermatides	4,5	6,0	3,0	4,8
2	59,0	id	6-6-64 71	198 spermatides	8,0	7,5	3,0	7,5
5	61,0	id	16-6-64 70	733 spermatozoïdes mûrs	11,5	17,0	3,0	6,0
8	106,0	19-5-64	18-6-64 76	276 Quelques têtes spermatozoïdes	4,3	11,0	3,0	8,0
9	70,0	id	18-6-64 75	227 Début spermiogenèse	6,0	8,0	5,0	9,0
11	111,0	id	18-6-64 87	670 Nombreux spermatozoïdes mûrs	10,0	11,0	3,0	7,0
			LOT C	(4 μg FSH Sx. 127 par jour)				
1	72,0	9-5-64	28-5-64 66	325 Quelques têtes spermatozoïdes	5,0	6,0	3,0	5,0
2	76,0	id	6-6-64 76	779 Nombreux spermatozoïdes	-	28,0	3,0	9,0
3	67,0	id	6-6-64 72	542 Spermatozoïdes mûrs	6,5	11,5	5,0	8,0
5	62,0	id	6-6-64 76	520 Spermatozoïdes	8,0	11,0	4,0	8,0
6	55,0	id	16-6-64 70	784 Nombreux spermatozoïdes	10,0	29,5	4,0	7,0
8	87,0	19-5-64	18-6-64 95	688 Nombreux spermatozoïdes	9,0	10,0	5,0	11,0
11	89,0	id	18-6-64 88	498 Spermatozoïdes	6,0	12,5	6,0	9,0

A



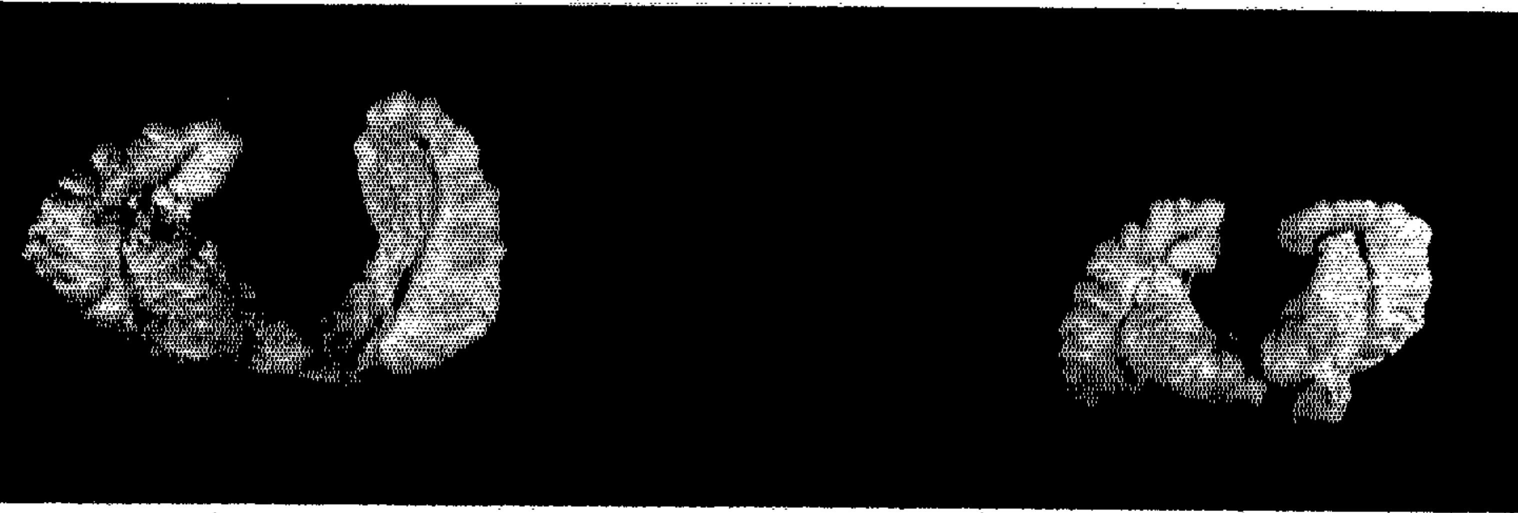
B

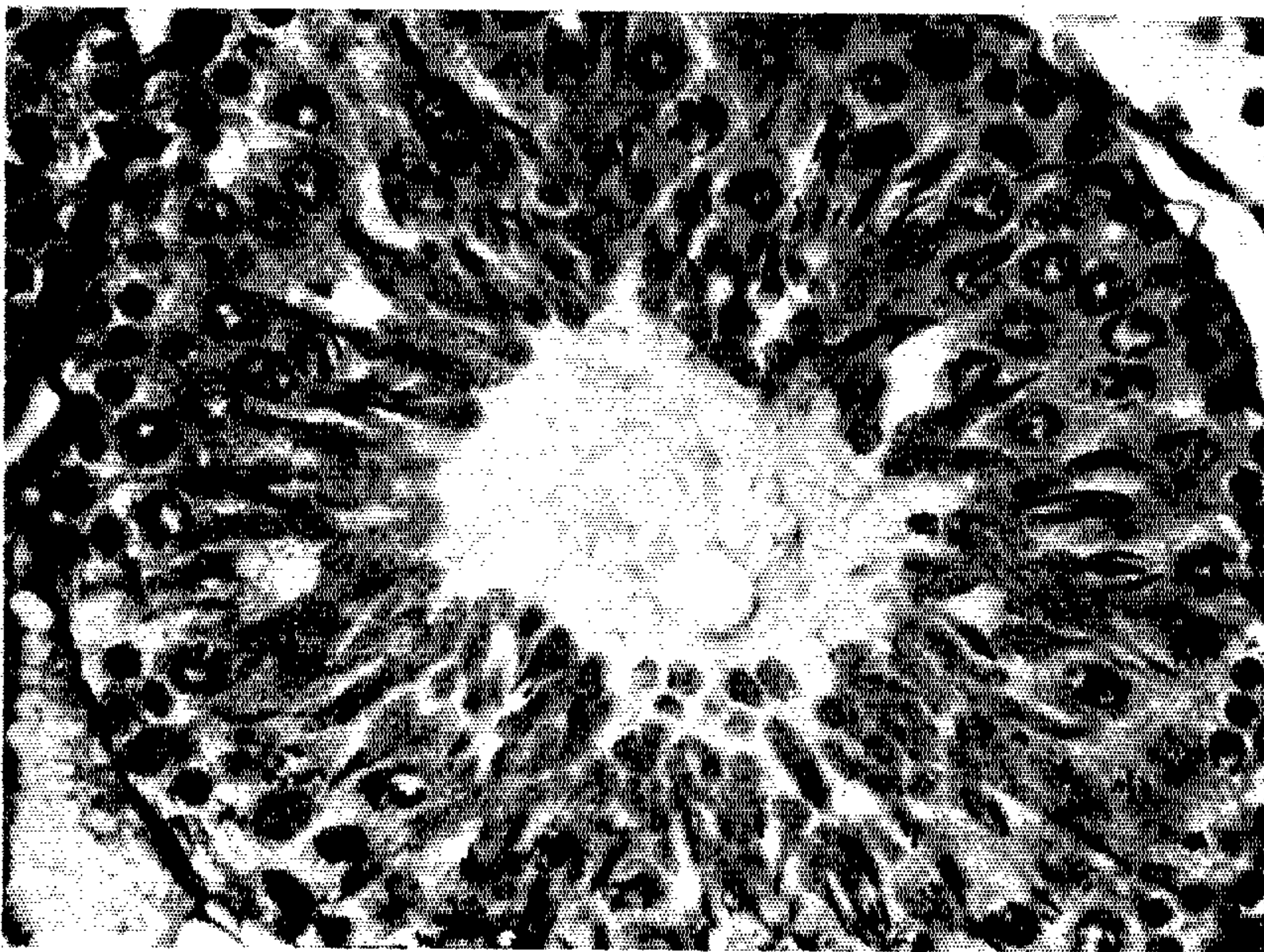


C



D





après l'intervention, on prélève un testicule. Les canaux séminifères sont étroits, on y trouve des spermatocytes et quelques rares cellules multinucléées de dégénérescence. Les animaux sont divisés en trois lots. Le lot A reçoit l'excipient et sert de témoin; le lot B reçoit la préparation de FSH appelée Sx 127 à raison de 2 μg/jour en deux injections; le lot C reçoit la même préparation à raison de 4 μg/jour en deux injections également.

Dans une première série, le traitement débute le 9 mai 1964 et durera 20, 29 ou 39 jours suivant les animaux. Dans une seconde série, le traitement débute le 19 mai et sera poursuivi pendant un mois. Les selles turciques sont examinées en coupes sériées; on ne tient compte que des animaux ne présentant pas de reliquat hypophysaire (*voir* tableau IV).

Nos résultats démontrent que cette préparation Sx 127 de FSH agit à des doses très faibles sur le testicule du Rat hypophysectomisé depuis 15 jours. Avec 2 ou 4 μg/jour, le poids du testicule peut augmenter considérablement; son activité spermatogénétique bat son plein, des têtes de spermatozoïdes apparaissent souvent nombreuses et l'on trouve parfois des spermatozoïdes dans l'épididyme. Les glandes annexes, vésicules séminales et prostate ventrale, ne varient pas beaucoup quand on les compare à celles des témoins ne recevant que l'excipient. Remarquons toutefois que, si le testicule atteint un poids particulièrement élevé, les vésicules séminales accusent une légère hypertrophie. C'est le cas pour le n° 5 du lot B, et pour les n°s 2 et 6 du lot C. Cette légère hypertrophie, due peut-être à un début d'activité interstitielle [20], est cependant bien faible à en juger par l'examen d'un animal de la série A qui possédait un reliquat représentant le tiers de son hypophyse; il pesait 155 g à l'autopsie, son testicule droit, laissé en place, atteignait 1058 mg alors que le gauche, prélevé deux semaines après cette hypophysectomie partielle, arrivait déjà à 169 mg. Or chez ce sujet, les vésicules séminales pesaient 490 mg et la prostate ventrale 211 mg.

Signalons que chez un rat normal de 300 g, le testicule pèse 1600 mg, la prostate ventrale 287 mg, les vésicules séminales 813 mg, les deux surrénales 39 mg, la thyroïde 16 mg.

Il nous semble que nos expériences apportent des arguments en faveur du rôle important du facteur FSH dans l'activité du tube séminifère, rôle qui avait été récemment minimisé.

Nous étudions actuellement cette préparation hautement purifiée chez la femelle hypophysectomisée.

(1) M. Aron et J. Marescaux, *J. Physiol.*, 54, 1962, p. 276.
(2) M. Woods et M. Simpson, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 91.
(3) A. J. Lostroh, *Acta Endocrinol.*, 43, 1963, p. 592.
(4) C. P. Leblond et Y. Clermont, *Amer. J. Anat.*, 90, 1952, p. 167.
(5) M. Herlant, *Bull. Soc. Roy. Belge Gyn. Obst.*, 32, 1962, p. 97.

(6) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 431.

(7) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3922.

(8) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3922.

(9) F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

(10) F. PARLOW, in *Human Pituitary Gonadotrophins*, A. Albert, Thomas publ., 1961, p. 300.

(11) Un dosage biologique de LH a été effectué par M. Pelletier à la station de Recherches de Physiologie animale, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, (Seine-et-Oise). Les autres dosages de LH ont été faits dans notre laboratoire avec l'aide de Mlle Marie-Anne Novella et de M. A. Tallon.

(12) J. M. MC KENZIE, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 372. Cette méthode, prévue initialement pour être utilisée chez la Souris, a été transposée dans notre laboratoire chez le Rat mâle de souche Holtzman de 50 g.

(13) Les dosages de TSH ont été faits dans notre laboratoire avec l'aide de M. L. Zizine et Mme M. Montegut.

(14) S. L. STEELMAN et F. M. POHLEY, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(15) Les standards FSH et LH ont été obtenus de « Endocrinology Study Section » du National Institute of Health, Bethesda, Maryland, U. S. A.

(16) C. T. BLISS, *The Statistics of Bioassay*, Academic Press, New York, 1952.

(17) R. G. D. STEEL et J. H. TORRIE, *Principles and Procedures of Statistics* Mc Graw-Hill, New York, 1960.

(18) Toutes les analyses statistiques ont été effectuées avec l'aide de M. G. Vassent. Les calculs ont été faits d'abord sur le calculateur électronique Bull. Gamma 3 ET, puis sur le calculateur Control Data du Collège de France.

(19) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, à publier.

(20) D'après notre estimation, le n° 6 du lot C aurait reçu en 39 jours une dose maximale de 1,6 μg environ de LH, présente comme impureté.

(21) *Voir* aussi A. J. LOSTROH, R. JOHNSON et C. W. JORDAN, *Acta endocrinol*, 44, 1963, p. 536.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France, 11, place M.-Berthelot, Paris, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'avortement folliculinique chez le Hamster doré.* Note (*) de M. **Jean-Claude Czyba**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Hamster doré, l'avortement folliculinique est réalisable à tous les stades de la gestation. L'œstrogène doit être administré à des doses d'autant plus importantes que la gestation est plus avancée. Lorsqu'elle se produit, la mise-bas a lieu à sa date normale.

L'interruption de la gravidité par les œstrogènes est possible, chez certaines espèces et dans certaines conditions ([1]). L'avortement folliculinique s'effectue à tous les stades de la gestation chez la Lapine; chez la Chatte, la grossesse peut être interrompue avant la nidation, plus tard elle se poursuit malgré la présence de fortes quantités d'œstrogène; chez la Ratte et la Souris, la réponse n'est pas la même aux différentes époques de la grossesse. Chez les Primates, cependant, l'administration d'œstrogène, à doses parfois énormes, n'a jamais pu entraîner l'interruption de la gravidité.

Il semble que l'avortement folliculinique met en œuvre un antagonisme entre œstrogène et progestérone ([2]). Après avoir montré, en réalisant le déciduome expérimental chez le Hamster doré, que la neutralisation de l'action de la progestérone ne pouvait s'obtenir que par des doses importantes d'œstrogène ([3]), nous avons recherché, dans cette espèce, l'action abortive de doses variables d'œstrogène administrées à divers moments de la gestation.

Matériel et méthodes. — Notre étude a porté sur 48 femelles de Hamster doré (*Mesocricetus auratus* Waterh.) âgées de 4 à 6 mois et réparties en huit groupes de six unités. Ces animaux ont été mis au mâle le soir du 1er jour du cycle; le moment du rut étant déterminé par l'observation des sécrétions vaginales ([4]). Le lendemain matin, nous avons recherché la présence de spermatozoïdes sur les frottis vaginaux et considéré alors ce jour comme le 1er jour de la gestation.

L'œstrogène, une solution huileuse de benzoate d'œstradiol, a été administré en injections sous-cutanées, à des doses variant de 1 à 100 μg par jour pendant 3 jours consécutifs, à divers moments de la gestation. Les femelles ont été sacrifiées l'avant-veille de la mise-bas, c'est-à-dire le 14e jour de la gestation. Les fœtus ont été examinés et comptés; le vagin a été prélevé pour examen histologique.

Le protocole expérimental et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Discussion des résultats. — Une dose totale de 300 μg de benzoate d'œstradiol, administrée en 3 jours à la fin de la gestation, entraîne la mort de tous les fœtus; avec une dose moitié moindre, quelques-uns

Groupes.	Injections quotidiennes de benzoate d'œstradiol du 1er au 3e jour.	du 5e au 7e jour.	du 10e au 13e jour.	Résultats au 14e jour.
I	–	–	100 μg	37 résorptions
II	–	–	50 »	34 résorptions, 6 vivants
III	–	–	10 »	41 vivants
IV	–	10 μg	–	42 résorptions, 2 vivants
V	–	5 »	–	38 vivants
VI	–	1 »	–	46 vivants
VII	5 μg	–	–	Aucune trace de gestation
VIII	1 »	–	–	35 vivants

restent vivants (chez le même animal s'observent à la fois des fœtus vivants et des fœtus en voie de résorption); avec 30 μg, le déroulement de la gestation n'est pas perturbé. Injectés du 5e au 7e jour, 30 μg provoquent la résorption de la presque totalité des fœtus; les doses inférieures sont sans effet. 15 μg, du 1er au 3e jour, paraissent empêcher l'implantation alors que 3 μg ne l'entravent pas. Ainsi, chez le Hamster doré, l'avortement folliculinique est possible à tous les stades de la gestation; il est d'autant plus facilement obtenu que la grossesse est moins avancée. Les doses d'œstrogène mises en jeu sont plus fortes que celles qui déterminent l'interruption de la gestation chez la Lapine ou la Souris, par exemple ([2]). Néanmoins, elles apparaissent faibles si on les compare à celles qui empêchent la formation du déciduome chez le Hamster castré ([3]); cette différence pourrait être due au fait que la gestation du Hamster est normalement conditionnée par une faible sécrétion de progestérone [62 μg permettent l'implantation chez environ 50 % des animaux ([5])], probablement associée à une importante sécrétion d'œstrogène ([6]).

Au 14e jour de la gestation, l'épithélium vaginal présentait, dans tous les cas, la structure qu'on observe au cours de la gestation normale (épithélium cylindrique simple, mucifié). Nous n'avons jamais constaté une stratification de l'épithélium traduisant une prédominance de l'action des œstrogènes ([7]). L'antagonisme se manifeste donc plus facilement au niveau de l'utérus qu'à celui du vagin.

Quelques animaux, ne figurant pas dans le protocole ci-dessus, ont reçu, à la fin de la gestation, des doses d'œstrogène bien supérieures à 300 μg. Des fœtus morts ont été expulsés le jour du terme; la durée de la gestation n'a pas été modifiée.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) R. Courrier, *Endocrinologie et la Gestation*, Masson, Paris, 1945. On trouvera dans cet Ouvrage une importante bibliographie sur l'avortement folliculinique.

(2) R. Courrier et M. Baclesse, *IIIe Réunion des Endocrinologistes de langue française*, 1955, p. 1.
(3) J. C. Czyba, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5628.
(4) M. W. Orsini, *Proc. of the animal care panel*, septembre 1961, p. 193.
(5) M. W. Orsini et R. K. Meyer, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 110, 1962, p. 713.
(6) M. Klein, *Proc. Roy. Soc.*, série B, 125, 1938, p. 348.
(7) M. Klein, *C. R. Assoc. Anat.* 33e *réunion*, 1938, p. 247.

(Laboratoire d'Histologie et Embryologie de la Faculté de Médecine de Lyon.)

BIOLOGIE. — *Présence de spermatophores chez* Stylopauropus pedunculatus (*Lubb.*) (*Pauropode, Myriapode*). Note (*) de Mlle **Marie-Louise Laviale**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez *S. pedunculatus* la fécondation se fait par l'intermédiaire de spermatophores; ceux-ci sont constitués de deux gros filaments et d'une petite toile, sur laquelle repose une masse sphérique contenant les spermatozoïdes.

Aucune observation sur les modalités de la fécondation chez les Pauropodes n'avait été faite jusqu'à ce jour. De l'étude des appareils génitaux et de la gamétogenèse Schmidt (1895) (1) conclut, dans le genre *Pauropus* dont deux espèces étaient connues, à l'existence d'un véritable coït, tandis que Tiegs (1947) (2) signale seulement chez *P. silvaticus*, que dans les voies génitales femelles les spermatozoïdes sont enrobés dans une sécrétion qui ne se retrouve pas dans les voies génitales mâles. Les observations que j'ai poursuivies sur des élevages de *S. pedunculatus* montrent que la fécondation s'effectue par l'intermédiaire de spermatophores (3).

Les animaux placés en élevage sont maintenus dans des boîtes dont le fond est tapissé d'une couche d'argile lisse et sans fissure. A la surface de l'argile sont déposés de petits morceaux d'écorce ou de feuille morte, des morceaux de bois pourri à contours réguliers et minutieusement nettoyés, quelques brins de mousse, enfin de la salade découpée en lanières. Pour maintenir une humidité suffisante, l'argile est humidifiée toutes les semaines. Des élevages d'une dizaine de Pauropodes, sans discrimination de sexe, celui-ci s'avérant indiscernable sur le vivant, sont réalisés dans des boîtes rectangulaires de 10 sur 7 cm, tandis que des individus isolés sont placés dans des boîtes rondes de 5 cm de diamètre.

L'observation minutieuse des élevages, à la loupe binoculaire, permet d'observer le dépôt de spermatophores.

Très généralement ceux-ci sont déposés dans des anfractuosités diédriques de l'argile, des morceaux de bois ou des morceaux d'écorce.

Le spermatophore est formé d'une partie filamenteuse, tendue entre les deux faces du dièdre, et d'une partie sphérique contenant les spermatozoïdes; l'ensemble mesure de 170 à 240 μ dans sa plus grande dimension.

La partie filamenteuse présente une architecture de type à peu près constant : de nombreux filaments très fins, plus ou moins enchevêtrés et anastomosés sont agencés en une sorte de toile, tandis que deux fils, beaucoup plus gros que les précédents, sont disposés en V au-dessus de la toile et dans un plan oblique par rapport à celle-ci. Ces deux fils, dont les extrémités se ramifient pour se rattacher au substrat, portent sur toute leur longueur de petites boules blanchâtres disposées à intervalles plus ou moins réguliers.

La masse sphérique est déposée sur la toile et à l'aplomb du centre du V décrit par les deux gros filaments; elle se présente comme une petite boule hyaline de diamètre variable; cette variabilité est peut-être en rapport avec l'intervalle qui sépare l'émission du moment de l'observation du spermatophore.

L'étude de la structure de la partie globuleuse a été faite après fixation sur lame aux vapeurs osmiques, et sur le vivant en contraste interférentiel.

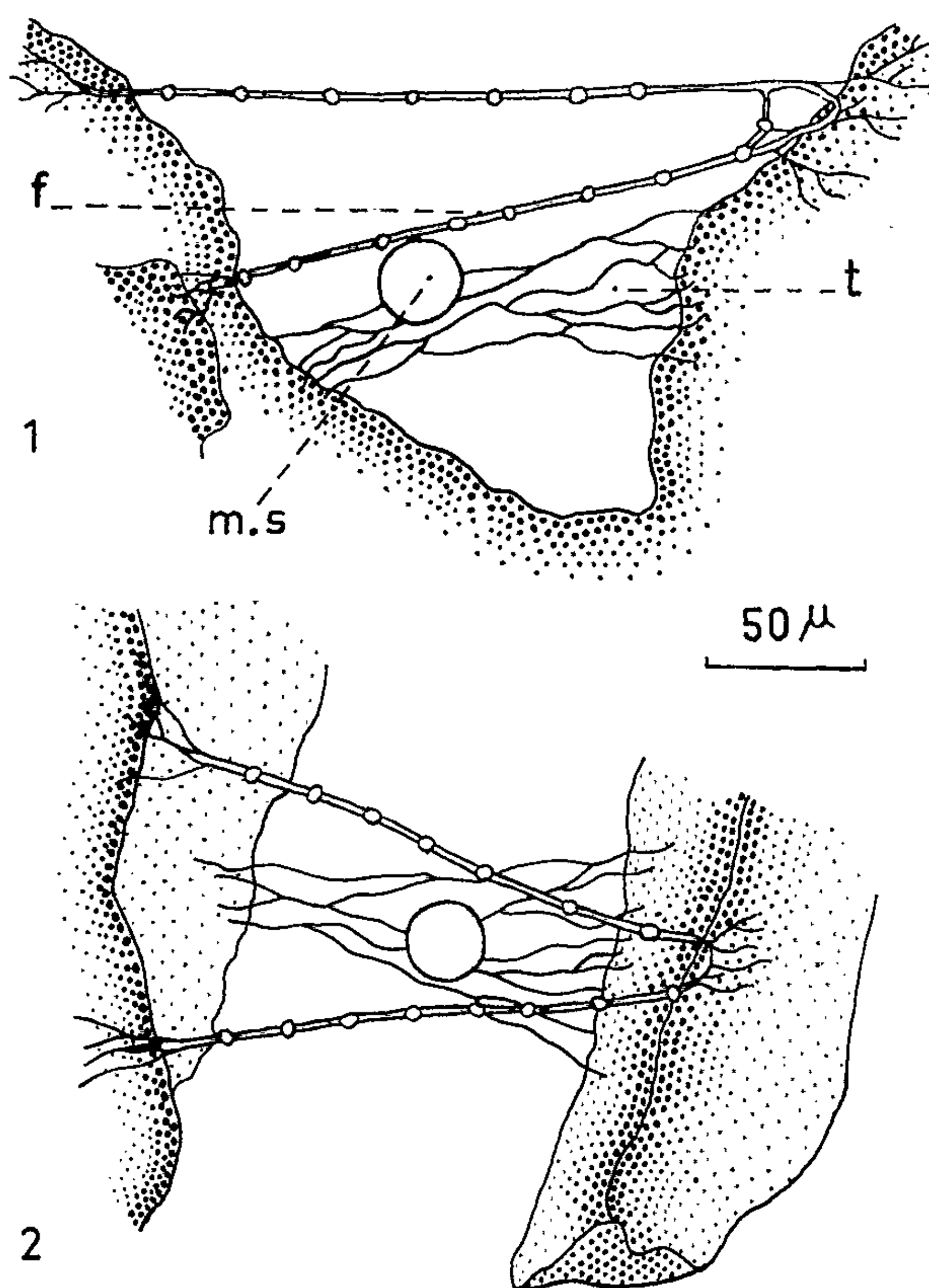


Fig. 1. — Spermatophore en vue latérale.

Fig. 2. — Spermatophore en vue dorsale; *f*, fils disposés en V; *m. s.*, masse sphérique contenant les spermatozoïdes; *t*, toile.

Dans le premier cas, les spermatophores ont été colorés par l'hémalun picro-indigocarmin et par la réaction nucléale de Feulgen-Rossenbeck suivie d'une coloration au picro-indigocarmin. Les préparations mettent en évidence des spermatozoïdes groupés en faisceaux dont l'ensemble est enveloppé par une substance constituée pour la plus grande partie de corpuscules arrondis, plus ou moins boursouflés qui se colorent en brun clair par l'hémalun et en vert par le picro-indigocarmin, lorsque ce colorant est utilisé après la réaction nucléale. Les filaments se colorent de la même façon que ces corpuscules. Dans le second cas, le spermatophore est placé dans une goutte de Ringer; il éclate, libérant les spermatozoïdes qu'on

peut ainsi observer *in vivo*. Chaque spermatophore contient approximativement 350 spermatozoïdes immobiles, de 25 μ de long.

L'identification des spermatophores a été confirmée par l'étude de frottis des vésicules séminales de *S. pedunculatus* mâle. Cette technique permet d'obtenir des spermatozoïdes parfaitement identiques à ceux des spermatophores au point de vue morphologique. Dans ce cas, les spermatozoïdes sont mobiles. Des microphotographies permettent d'établir une analogie parfaite de forme et de taille entre les spermatozoïdes des spermatophores et ceux des vésicules séminales. L'origine des spermatophores trouvés dans les boîtes d'élevage est ainsi établie sans conteste.

La construction de spermatophores est très fréquente chez les Myriapodes; la forme des spermatophores de *Stylopauropus pedunculatus* est très voisine de celle de certains Chilopodes [Demange ([4]), Klingel ([5]), ([6])] et des Diplopodes Penicillates [Schömann et Schaller ([7])].

Il semble intéressant de signaler que, d'une part, la femelle ne paraît pas indispensable à l'émission de spermatophores, puisqu'un mâle isolé dépose des spermatophores, et que d'autre part, de jeunes adultes émettent des spermatophores dans les huit jours qui suivent leur dernière mue. Les modalités de l'émission des spermatophores ainsi que la prise des spermatophores par les femelles font l'objet d'un travail en cours.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) *Zeitschr. Wiss. Zool.*, 59, 1895, p. 436-510.

(2) *Quart. J. micr. Sc.*, 88, 1947, p. 275-336.

(3) Ce travail a été réalisé sur les conseils de Mme L. Juberthie-Jupeau.

(4) *Bull. Mus. nat. Hist. nat.*, 2e série, 28, no 4, 1956, p. 388-393.

(5) *Naturwiss.*, 46, 1959, no 22, p. 632-633.

(6) *Z. Tierpsych.*, 17, 1960, no 1, p. 11-30.

(7) *Verh. dtsch. Zool. ges.*, 1954, p. 342-346.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOLOGIE. — *Modifications des protéines sériques consécutives à la métamorphose chez les Amphibiens Urodèles* Pleurodeles waltlii *Michah. et* Salamandra salamandra *L. Étude par électrophorèse sur acétate de cellulose.* Note (*) de M. **François Gasser**, transmise par M. Albert Vandel.

Les transformations protéiques liées à la métamorphose de ces deux Urodèles n'ont pas la même ampleur que chez les Anoures.

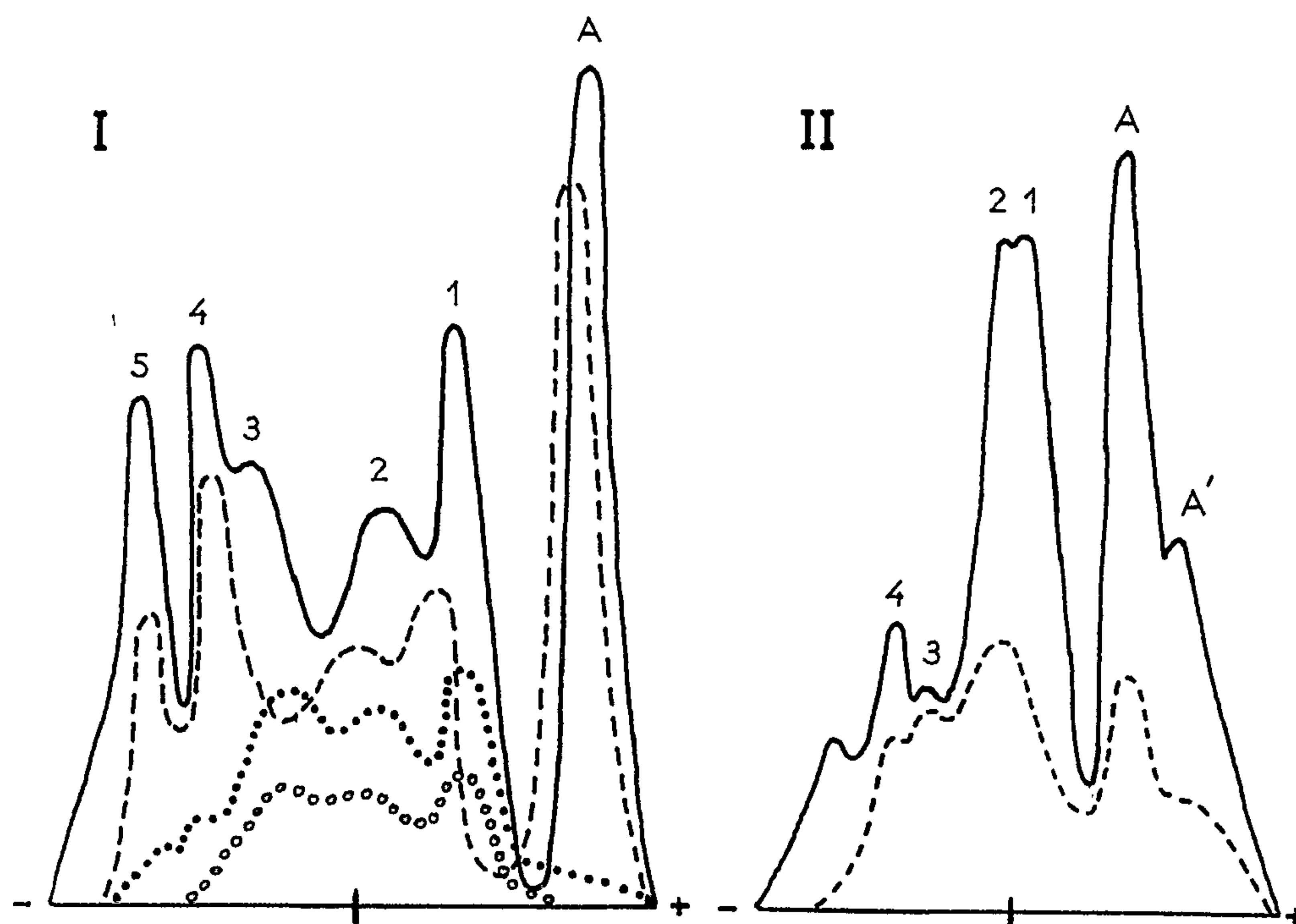
Chez les Amphibiens, l'évolution des protéines sériques pendant la métamorphose a retenu assez peu l'attention, en particulier chez les Urodèles [(1), (2)]. Ceci nous a incité à considérer leurs modifications chez deux espèces dont les jeunes sont assez gros pour fournir une quantité suffisante de sang. L'électrophorèse sur acétate de cellulose offre l'avantage de fournir un spectre protéique lisible à partir de quantités minimes de sérum (1 à 2 μl). Nous l'avons utilisée récemment pour caractériser les protéines sériques chez cinq espèces de Salamandridés adultes, dont les deux présentes, et nous renvoyons à cette Note pour les conditions techniques de son emploi (3).

Pour le Pleurodèle, des larves âgées [stade 54 de la table chronologique de Gallien et Durocher (4)], des larves en cours de métamorphose (stade 55), des jeunes ayant achevé leur métamorphose et des adultes ont fourni les points de comparaison nécessaires. Nos mesures, ayant trait à une dizaine d'individus par stade, portent sur des quantités égales de sérum déposées sur des feuilles d'acétate de cellulose soumises à l'action du courant en même temps et colorées ultérieurement dans le même bain de coloration. En outre, les glucoprotéinogrammes, obtenus après réaction du PAS pour chacun de ces stades, ont permis de suivre l'évolution des glycoprotéines.

Ne disposant pas d'individus en cours de métamorphose chez la Salamandre, nous avons comparé seulement, chez cette espèce, le protéinogramme de la larve âgée (stade équivalent au stade 54 du Pleurodèle) et celui de l'adulte. Les résultats sont basés ici sur une quinzaine de larves et trois adultes de référence.

Résultats. — Chez le Pleurodèle (*fig.* 1, I) les caractères du protéinogramme et du glucoprotéinogramme adultes apparaissent très vite dès que la métamorphose est engagée. Rappelons que le spectre électrophorétique de l'adulte comprend une albumine et cinq fractions nettes (globulines) dont les trois premières sont riches en glycoprotéines (3). Chez la larve, la protéinémie totale représente en moyenne 72 % de la protéinémie de l'adulte. Le rapport albumine/globulines (A/G) ne subit pas de modifications significatives et peut être même légèrement supérieur à celui de l'adulte. En effet, la fraction d'albumine a déjà presque l'importance quantitative de celle de l'adulte mais la teneur en globulines est plus faible, particulière-

ment au niveau de la bande 1. Les transformations qualitatives n'affectent guère que la fraction 3 qui est le plus souvent absente ou mal caractérisée chez la larve. Cependant, sur les glucoprotéinogrammes larvaires, beaucoup moins intenses que chez l'adulte, cette bande 3 est bien délimitée par sa réaction PAS positive. Les fractions 1 et 2 larvaires peuvent également se déplacer légèrement moins vite que leurs correspondantes adultes.



Courbes de densité des protéines et des glycoprotéines chez l'adulte et la larve non métamorphosée. I : *Pleurodeles waltlii*. II : *Salamandra salamandra*. Protéines de l'adulte en traits pleins et de la larve en tirets. Glycoprotéines de l'adulte (cercles noirs) et de la larve (cercles clairs). Le trait vertical indique la ligne de départ.

Chez la Salamandre (*fig.* 1, II), il n'y a pas de modifications qualitatives notables mais l'évolution quantitative est, par contre, plus marquée. La protéinémie larvaire correspond en moyenne à 50 % de celle de l'adulte. Le rapport albumine/globulines est en moyenne de 0,15 chez la larve et de 0,36 chez l'adulte. La fraction de l'albumine est en effet profondément modifiée.

Les effets de la métamorphose sont donc quelque peu différents chez ces deux espèces. Chez *Salamandra*, les modifications protéiques, plus fortes que chez *Pleurodeles*, surtout pour celles qui concernent l'albumine, peuvent s'expliquer par le fait que la métamorphose s'accompagne chez cette première espèce du passage de la vie aquatique à une vie franchement terrestre. On sait le rôle joué par l'albumine dans le maintien de la pression osmotique du sang et que sa concentration augmente de ce fait chez les formes terrestres où la conservation de l'eau du corps et du volume plasma-

tique est plus difficile à réaliser. Comme le signalent déjà Kiortsis et Kiortsis ([5]), le pourcentage de cette fraction est d'ailleurs plus élevé chez la Salamandre adulte que chez les quatre autres Urodèles étudiés précédemment, à mœurs plus aquatiques ([3]). Ainsi, chez *Pleurodeles waltlii*, qui s'est adapté en laboratoire à une vie constamment aquatique, l'absence de modifications nettes de l'albumine à la métamorphose peut se concevoir. L'examen d'individus capturés dans la nature pendant la phase de vie terrestre donnerait peut-être des résultats différents.

Rappelons à titre de comparaison les résultats de Hahn ([2]) chez *Ambystoma tigrinum mavortium*, espèce à mœurs terrestres. La métamorphose s'accompagne d'une augmentation de deux fois environ de la protéinémie totale. Le rapport A/G passe de 0,34 chez la larve à 0,75 pour l'adulte. Cependant, d'après Hahn, *Ambystoma* se distinguerait par l'absence d'une albumine vraie, remplacée par une globuline occupant sur les protéinogrammes une place analogue et dont le rôle physiologique serait le même.

Malgré tout, ces résultats montrent des changements beaucoup moins brutaux que chez les Anoures où la métamorphose a un caractère plus dramatique. Pour Frieden et coll. ([1]), le taux d'accroissement protéique à la métamorphose est de l'ordre de 2,5 chez *Rana catesbeiana* et le rapport A/G passe de 0,11 à 0,86. Chez *Rana hecksheri*, les transformations sont encore plus marquées. Il ne faut certes pas perdre de vue que les modifications du rapport A/G sont également le reflet de l'activité thyroïdienne, la métamorphose impliquant ici le passage de l'hypothyroïdisme à l'euthyroïdisme.

L'évolution considérée ici n'intéresse, bien entendu, qu'une période très limitée du développement alors que la différenciation des protéines sériques est vraisemblablement achevée. Il resterait à étudier l'ontogenèse propre de ces protéines chez les jeunes larves ou même chez l'embryon. Une étude immunoélectrophorétique apparaît là souhaitable. Elle permettrait également de mettre en évidence l'apparition de différents antigènes à la métamorphose puisque, durant cette période, se manifestent pour la première fois certaines propriétés d'incompatibilité tissulaire démontrées par la constitution de chimères hétérospécifiques : la métamorphose marque pour ces dernières un stade critique qui n'est franchi que par quelques individus ([6]).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) E. Frieden, A. E. Herner, L. Fish et E. J. C. Lewis, *Science*, 126, 1957, p. 559-560.
([2]) W. E. Hahn, *Comp. Biochem. Physiol.*, 7, 1962, p. 55-61.
([3]) F. Gasser, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. .
([4]) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.
([5]) V. Kiortsis et M. Kiortsis, *Rev. Suisse Zool.*, 67, 1960, p. 119-127.
([6]) C. Houillon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3901.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherche du stimulus déclenchant la mue lors de l'ablation des antennes chez les Symphyles (Myriapodes).* Note (*) de Mme **Lisianne Juberthie-Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

L'ablation des antennes provoque la mue chez des animaux bloqués par le jeûne, à un stade donné; la régénération n'intervient pas dans le déclenchement du phénomène.

L'ablation des antennes chez *Scutigerella pagesi*, *S. balaguensis* et *S. silvatica*, pratiquée au niveau des 2e, 3e ou 4e articles antennaires, peu de temps après l'exuviation, chez des animaux soumis à un jeûne complet, provoque une exuviation après un laps de temps très court, inférieur à la durée normale d'une intermue. Chez des animaux témoins, se trouvant au même stade que les individus opérés, et non alimentés, la mue ne se produit pas. L'ablation des antennes déclenche donc l'exuviation [(1), (2)].

Après l'ablation des antennes, celles-ci régénèrent une grande partie des régions enlevées. En effet, il apparaît à la mue suivante, sur chaque antenne, de 7 à 11 articles antennaires, tandis qu'au cours de la croissance antennaire normale, il ne se forme, à ce stade, que 2 ou 3 articles.

Or, nous savons que des expériences d'ablation de pattes effectuées chez des Crustacés, entraînant une régénération intensive, raccourcissent la durée de l'intermue [(3) à (6)]. De ce fait, on peut se demander si le déclenchement de la mue constaté chez les Symphyles, après ablation des antennes, de même que le raccourcissement de l'intermue, ne seraient point dus à une régénération intensive.

Chez les Symphyles, les antennes sont reliées à la capsule céphalique par une membrane articulaire. L'article basal est cylindrique; les articles suivants, de taille plus petite que l'article basal, sont renflés en leur milieu; l'article distal est arrondi à son extrémité. L'article basal représente une zone de croissance aux dépens de laquelle s'effectue normalement la croissance antennaire (7).

Dans les expériences que je viens de rapporter, la section des antennes est effectuée distalement par rapport à l'article basal, c'est-à-dire au-delà de la zone de régénération; il se produit de ce fait une intense multiplication cellulaire qu'on pourrait rendre responsable de la stimulation exercée sur les organes glandulaires endocrines responsables de la mue.

J'ai donc réalisé un second type d'expériences dans lesquelles la section des antennes est effectuée au niveau de la membrane articulaire; dans ce cas l'article basal étant enlevé, la régénération ne peut plus avoir lieu.

Cette opération a été réalisée chez des adultes de *S. pagesi* et de *S. balaguensis*, au 2e, 3e, 8e, 9e et 10e stades. Elle s'avère plus délicate que la section des antennes effectuée au niveau d'un article plus distal; il est difficile d'enlever en totalité la zone de régénération, et dans beaucoup de

cas, l'article basal n'ayant pas été complètement éliminé, les antennes ont plus ou moins régénéré. Par ailleurs, la lésion au niveau de la membrane articulaire entraîne souvent une cicatrice qui épaissit la cuticule au voisinage des branches frontales de l'apodème médio-tergal et rend difficile la rupture des téguments à ce niveau au moment de l'exuviation; aussi, voit-on souvent les animaux mourir sans être sortis de leur ancienne cuticule.

Des animaux témoins anesthésiés, et non nourris comme les opérés ont été gardés dans les mêmes conditions de température que ces derniers.

Malgré les aléas opératoires, j'ai obtenu huit cas (sur un total de 84 opérations) dans lesquels les animaux ont mué en l'absence totale de régénération antennaire. Une petite membrane s'est formée à la place des antennes; la capsule céphalique est ainsi parfaitement lisse. Aucun des animaux témoins n'a mué. Le déclenchement des phénomènes endocriniens qui aboutissent à l'exuviation ne semble donc pas imputable à une régénération importante, puisque la mue se produit en son absence.

Il semble donc que chez les Symphyles la mue puisse être déclenchée soit par le traumatisme, soit par la stimulation nerveuse déclenchée par la section des antennes. L'innervation de ces appendices est assurée par deux gros nerfs issus du deutocérébron. Par l'intermédiaire des nerfs ainsi lésés, les cellules neurosécrétrices cérébrales pourraient être excitées et déclencher les mécanismes qui provoquent la mue. Il convient maintenant d'étudier expérimentalement le mode d'action de cette intervention du système nerveux sur le complexe endocrinien.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) L. Juberthie-Jupeau, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 102, 1963, p. 1-172.
(2) L. Juberthie-Jupeau, *Gén. and. Comp. End.*, 3, 1963, p. 31.
(3) V. E. Emmel, *Comm. Inland Fish. Rhode Island 36th Ann. Rept.*, 1905, p. 258-313.
(4) C. R. Stockard, *Amer. naturalist.*, 42, 1908, p. 140.
(5) G. Vernet-Cornubert, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2268.
(6) G. Vernet-Cornubert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2015.
(7) O. W. Tiegs, *Quart. J. micr. Sc.*, 85, 1945, p. 191-328.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

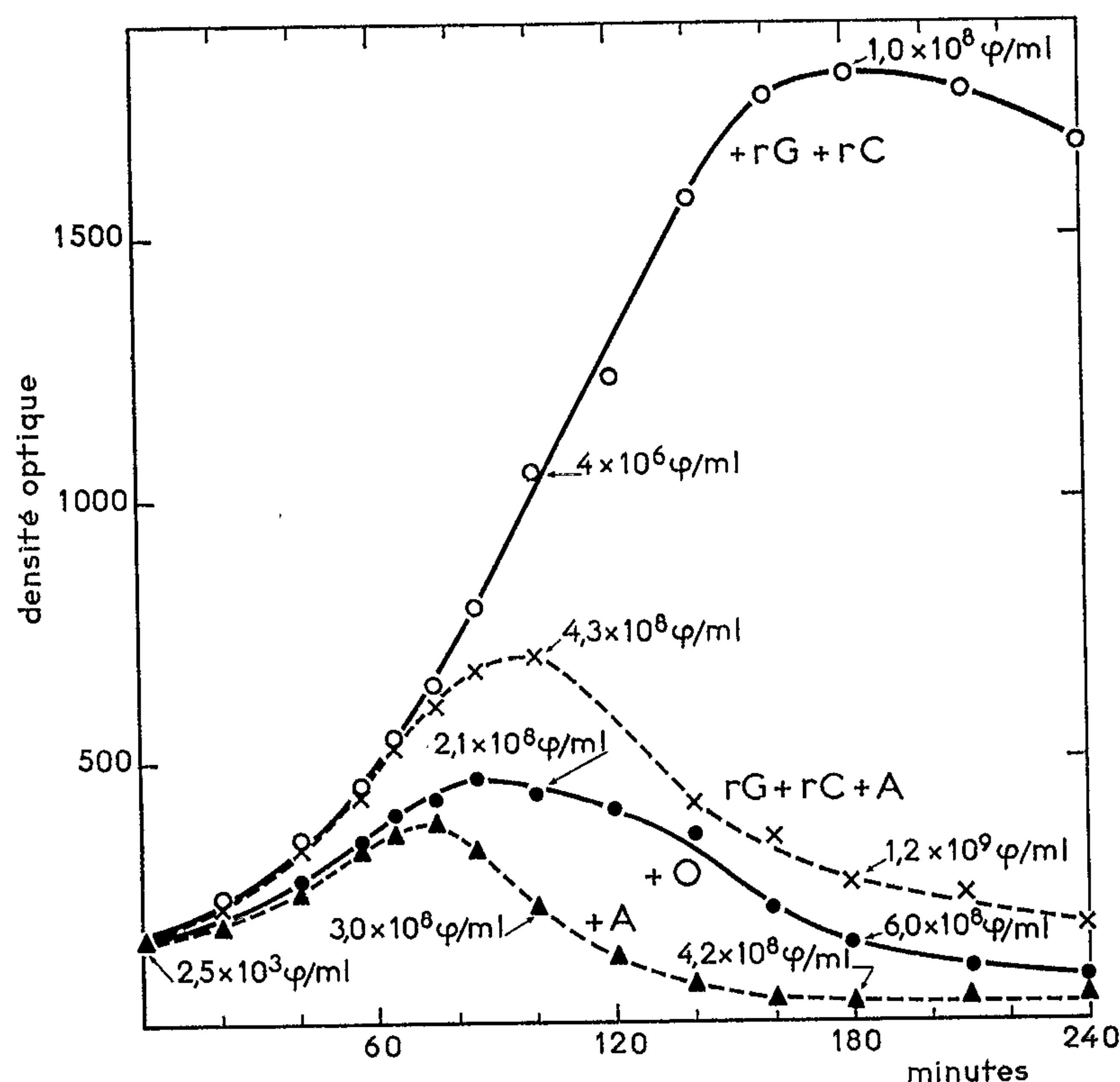
GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de l'induction du développement du prophage chez les bactéries lysogènes* [1]. Note (*) de MM. **David Goldthwait** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant bactérien a été isolé chez lequel le développement des prophages inductibles par le rayonnement ultraviolet est induit dans les cultures à haute température. L'hypothèse est proposée selon laquelle, dans tous les cas, le développement d'un prophage inductible serait dû à l'inactivation du répresseur par un précurseur du DNA, probablement un dérivé de l'adénine.

Le développement de certains prophages, tel λ, peut être induit dans l'ensemble d'une population lysogène [2] en exposant les bactéries aux effets d'agents inducteurs (ultraviolet, mitomycine, carence en thymine, etc.) qui ont en commun la propriété d'inhiber, de façon temporaire ou définitive, la synthèse du DNA bactérien [3]. Chez les bactéries lysogènes, l'expression des gènes viraux est inhibée par un répresseur spécifique déterminé par un gène (C_1) du phage [4]. La levée de cette répression déclenche le développement du prophage car les mutants de λ, chez lesquels le système de répression est devenu thermosensible, sont induits lorsque les bactéries sont placées à haute température [5]. La propriété qu'a le prophage λ d'être induit par les divers agents inducteurs peut être abolie par d'autres mutations (*ind*⁻) du même gène [4]. L'inhibition de la synthèse du DNA bactérien par les agents inducteurs doit donc entraîner l'inactivation du répresseur spécifique du phage λ^+ sauvage.

Ce problème peut être étudié chez un mutant bactérien récemment isolé. Une population de bactéries C 600 (λ^+) hébergeant un prophage λ sauvage a été traitée par la N-méthyl-N-nitrosoguanosine, puis cultivée à 30°. Les bactéries ont été étalées sur milieu gélosé complet à 30° et les colonies formées répliquées sur le même milieu à 30 et à 40°. Les clones capables de former une colonie à 30°, mais non à 40°, ont été isolés. Chez l'un de ces clones [C 600-T 44 (λ^+)], le développement du prophage est induit à 40°. Les bactéries cultivées en bouillon à 30° se multiplient à vitesse à peu près normale quoique la production de phages soit supérieure (environ 10 fois) à celle des bactéries parentales C 600 (λ^+) dans les mêmes conditions. Si la culture est placée à 40°, la densité optique continue à augmenter, mais après 50 à 55 mn la population se lyse et chaque bactérie produit environ 100 phages. Le phage produit n'est pas muté : contrairement à ce qu'on observe avec les mutants de λ ayant un répresseur thermosensible, les bactéries de type sauvage lysogénisées avec le phage libéré par les bactéries C 600-T 44 (λ^+) se multiplient normalement à 40°. Les bactéries C 600-T 44, une fois débarrassées de leur prophage, peuvent se multiplier en bouillon à 40° sans se lyser. Toutefois, quand ces bactéries

sont lysogénisées avec du phage λ^+ sauvage, ou avec l'un des phages inductibles 434, 434 hybride, 424 ou 21, elles se lysent à 40° en produisant du phage. Lysogénisées avec un phage mal inductible par le rayonnement ultraviolet tel que P 1, les bactéries se lysent encore à 40° mais la production de phages est faible, une particule pour environ 10 bactéries. Enfin, lysogénisées par un phage non inductible (18, 299 ou mutant λ *ind*$^-$), les bactéries se multiplient à 40° en bouillon sans se lyser. La mutation T 44



Des bactéries C 600-T 44 (λ^+) sont cultivées à 25° en milieu minimal + glucose + casaminoacide + B_1. A des échantillons sont ajoutés (50 μg/ml final) divers suppléments (A, adénine; rG, guanosine; rC, cytidine) et les cultures sont agitées à 35° (temps 0). A des temps variables, on mesure sur chaque culture la densité optique et le nombre de phages libres.

affecte donc la bactérie et les perturbations qu'elle entraîne à 40° ont le même effet que celles exercées par les agents inducteurs chez les bactéries lysogènes normales.

L'effet inducteur de la mutation T 44 n'est pas dû à une carence en thymine. En effet à 40°, dans un milieu minimal sans autre supplément que ceux déjà exigés par la souche parentale C 600, les bactéries non lysogènes T 44 se multiplient et les bactéries lysogènes T 44 (λ^+) forment des particules de phage. En outre, l'addition de thymine n'empêche pas l'induction des bactéries lysogènes T 44 (λ^+) à haute température.

Chez ce mutant, l'addition de nucléosides au milieu de culture modifie les conditions de l'induction. Les bactéries T 44 (λ^+) se multiplient à 30° en milieu minimal contenant du glucose, du casaminoacide et de la vitamine B_1. Lorsqu'une telle culture est portée à 37°, les bactéries se lysent après 60-80 mn en produisant du phage. Si au moment du changement de température on ajoute de la guanosine et de la cytidine, ou de l'uridine, aux cultures, la lyse est retardée et partielle et le rendement en phages diminue (*fig.*). L'effet protecteur contre la lyse est maximal lorsque les nucléosides sont ajoutés au moment du changement de température. La protection diminue progressivement lorsque les nucléosides sont ajoutés plus tard, 50 % de la population étant induits irréversiblement après 25 mn à 37°. Le mélange de nucléosides peut être remplacé partiellement par les mélanges guanosine + acide orotique ou cytidine + guanine ou encore déoxycytidine + déoxyguanidine, mais non par un mélange des bases correspondantes qui a peu d'effet.

Au contraire, l'addition d'adénine ou de ses dérivés, adénosine ou déoxyadénosine, favorise l'induction du prophage λ^+ chez ce mutant (*fig.*). En l'absence des autres nucléosides, l'addition d'adénine diminue la période latente. L'effet protecteur de la guanosine et de la cytidine est partiellement aboli par l'adénine ou ses dérivés qui sont dans l'ordre d'efficacité décroissante : adénine, adénosine, déoxyadénosine. L'hypoxanthine ou l'inosine n'ont pas d'effet en présence de guanosine et de cytidine. Chez le mutant, l'adénine et ses dérivés favorisent donc le développement du prophage, tandis que la guanosine et la cytidine (ou l'uridine) l'inhibent. Aucun effet favorisant ou inhibant n'est observé lorsque ces mêmes composés sont ajoutés à des cultures de la souche parentale C 600 (λ^+) préalablement exposées à de faibles doses de rayonnement ultraviolet.

L'effet inducteur qu'entraînent les hautes températures chez le mutant T 44 ne semble pas dû à l'inactivation thermique d'une enzyme. Si des bactéries T 44 (λ) cultivées à 30° sont portées à 40° pendant 40 mn en atmosphère d'azote, puis aérées à 30°, on n'observe pas de lyse pendant les 2 h suivantes, tandis que les bactéries témoins, aérées à 40° pendant 40 mn, puis aérées à 30°, commencent à se lyser 15 mn plus tard. Le développement du phage ne semble induit que si les bactéries peuvent croître un certain temps à haute température.

La lésion métabolique entraînée par la mutation T 44 n'a pu encore être précisée. La production de ribose-phosphate ne semble pas affectée. Le taux d'oxydation du glucose-6-phosphate, mesuré par la réduction du TPN, est comparable à celui observé dans de la souche parentale. La synthèse de phosphoribosylpyrophosphate semble normale, d'après l'utilisation de l'adénine et de l'hypoxanthine marquées au ^{14}C et d'après l'absence d'exigence en tryptophane ou en histidine. Il se pourrait que la mutation affecte un système régulateur de la synthèse des précurseurs d'acides nucléiques.

Les effets de la lésion provoquée à haute température par la mutation bactérienne T 44 doivent être semblables à ceux que déclenche l'arrêt de la synthèse du DNA consécutive au traitement par le rayonnement ultraviolet, ou par la mitomycine, ou à la carence en thymine. Tous ces traitements ont pour effet commun d'inactiver le système de répression établi par les prophages inductibles, mais non celui du mutant λ *ind*⁻. Le seul effet qui paraît pouvoir être commun à l'ensemble de ces traitements et rendre compte de l'effet inducteur est l'accumulation d'un précurseur du DNA qui inactiverait le répresseur des phages inductibles. Il se pourrait, en effet, que le niveau des « réserves » de nucléotides soit modifié, ou directement chez le mutant T 44 si c'est bien un système régulateur qui est altéré, ou indirectement comme conséquence de l'arrêt de la synthèse du DNA après traitement par les agents inducteurs. Le fait que la carence en thymine accroît le niveau des dérivés de l'adénine, notamment de l'ATP et du déoxy ATP ([6]) et le fait que chez le mutant T 44 l'addition d'adénine favorise l'induction conduisent à l'hypothèse que le précurseur dont le rôle dans l'induction est postulé, pourrait être un dérivé de l'adénine. Au-dessus d'un certain niveau, ce composé inactiverait le répresseur, produit du gène régulateur (C_1) du phage, à la manière des inducteurs déclenchant la synthèse d'enzymes inductibles ([7]). La mutation *ind*⁻ rendrait le répresseur insensible à cet inducteur. L'étude des réserves de nucléotides chez le mutant T 44 dans diverses conditions devrait nous permettre de mettre cette hypothèse à l'épreuve.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique, du Commissariat à l'Énergie atomique et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

([2]) A. Lwoff, *Bact. Rev.*, 17, 1953, p. 269-337; F. Jacob, *Les bactéries lysogènes et la notion de provirus*, Masson, Paris, 1954.

([3]) N. E. Melechen et P. D. Skaar, *Virology*, 16, 1962, p. 21-29.

([4]) F. Jacob et A. Campbell, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3219.

([5]) R. Sussman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1517.

([6]) A. Munch-Petersen et J. Neuhard, *Biochim. Biophys. Acta*, 80, 1964, p. 542-551.

([7]) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318-356.

(Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des polyalcools et des hétérosides cyanogénétiques chez quelques Protéacées.* Note (*) de M. VICTOR PLOUVIER, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail expose les résultats obtenus dans l'étude de quelques Protéacées; il se rapporte à quatre substances qui ont été isolées : polygalitol, L-bornésitol, leucodrine et phyllanthoside.

Les 17 espèces examinées sont les suivantes (genres classés selon Engler) :

Persoonioideæ : *Nivenia reflexa* Phillips et Hutch.; *Mimetes hirta* Knight; *Protea compacta* R. Br.; *P. cynaroides* L.; *P. eximia Knight*; *P. Lepidocarpodendron* L.; *P. neriifolia* R. Br.; *P. obtusifolia* Buek; *P. pityphylla* Phillips; *P. repens* L.; *Leucospermum reflexum* Buek; *Leucadendron argenteum* R. Br.

Grevilleoideæ : *Grevillea Hilliana* F. Muell.; *G. robusta* A. Cunn.; *Macadamia ternifolia* F. Muell.; *Stenocarpus sinuatus* Endl.; *Banksia integrifolia* L. f. [1].

POLYGALITOL. — La présence de polygalitol (1.5-anhydrosorbitol) chez les Protéacées m'a été révélée par une cristallisation observée dans la liqueur acétonique d'épuisement des feuilles d'un *Protea*. Identification : F 142°, $[\alpha]_D + 41°$, concordance du spectre d'absorption dans l'infrarouge avec celui d'un échantillon de référence [2]. Il importait de rechercher ce polyalcool chez d'autres espèces en appliquant la même méthode d'extraction, complétée éventuellement par une défécation plombique dont le mode opératoire a déjà été décrit [3].

Le polygalitol a été isolé des feuilles de tous les *Protea* examinés, soit huit espèces; les autres Protéacées n'en ont pas fourni. Rendements parfois très élevés : *P. cynaroides*, 5,2 pour 100 g sec; *P. Lepidocarpodendron*, 1,5; *P. obtusifolia*, 4,9; *P. pityphylla*, 4,5. Les inflorescences de toutes les espèces en ont également fourni : *P. cynaroides*, 2,5; *P. neriifolia*, 0,35; *P. pityphylla*, 6,2. Les écorces en contiennent moins : *P. cynaroides*, 1,1; *P. pityphylla*, 0,1.

Découvert en 1888 par M. Chodat dans le *Polygala amara* L. (Polygalacées), le polygalitol a été retrouvé dans d'autres espèces : *P. vulgaris* L. (P. Picard, 1927), *P. tenuifolia* (Willd.?) (J. Shinoda, S. Sato et D. Sato, 1932), *P. Senega* L. (W. Freudenberg et E. F. Rogers, 1937) [4]. Il a également été obtenu par hydrolyse d'un tanin cristallisé des feuilles de l'Érable de Corée, *Acer ginnala* (?) (Acéracées) (A. G. Perkin et Y. Uyeda, 1922). La famille des Protéacées est donc la troisième dans laquelle on rencontre ce polyalcool.

L-BORNÉSITOL (méthyl-1 *myo*-inositol). — Il a été isolé des feuilles de *Leucospermum reflexum* et *Leucadendron argenteum* (Rdt 0,05). Déjà

signalé chez trois autres espèces, *Macadamia ternifolia*, *Stenocarpus sinuatus* et *Banksia integrifolia* (Plouvier) ([5]), ce cyclitol existe donc dans les deux sous-familles et constitue un lien chimique entre elles.

Leucodrine. — Découverte en 1886 par Beck dans les feuilles de *Leucadendron concinnum* R., Br., puis retrouvée dans *L. adscendens* R. Br. et *L. Stokoei* Phillips (W. S. Rapson, 1938) ([6]), la leucodrine est une dilactone ayant un OH phénolique et trois OH alcooliques.

Au cours de certaines extractions, les liqueurs aqueuses déféquées concentrées à petit volume ont laissé déposer des cristaux qui ont été identifiés à la leucodrine : prismes ou aiguilles, F 212°, $[\alpha]_D$—19° (alcool à 40 %); pas de coloration avec H_2SO_4, NaOH, $FeCl_3$; composition centésimale conforme à la formule $C_{15}H_{16}O_8$; spectre d'absorption dans l'infrarouge montrant les OH, le cycle aromatique et deux CO distincts (1765 et 1795 cm^{-1}).

La leucodrine a été isolée des inflorescences de *Mimetes hirta*, des feuilles de *Protea neriifolia*, des inflorescences de *Leucospermum reflexum* (Rdt 2,3 %), des feuilles (1,1 %) et écorces de *Leucadendron argenteum*. Une liaison chimique apparaît donc entre ces quatre genres qui appartiennent d'ailleurs à la même tribu des Protées. Ce composé existe sûrement dans d'autres organes ou espèces de cette tribu : sa solubilité dans l'eau et sa précipitation, dans certains cas, par le sous-acétate de plomb rendent son obtention incertaine si les teneurs sont trop faibles; il semble d'ailleurs disparaître dans le matériel sec abandonné.

Acide cyanhydrique et phyllanthoside. — Une forte odeur d'acide cyanhydrique a été reconnue par incision des feuilles de *Macadamia ternifolia* (HCN déjà signalé par W. Greshoff, 1909) et de *Stenocarpus sinuatus* (espèce nouvelle pour la cyanogenèse). Les teneurs ont été déterminées en soumettant le matériel frais recouvert d'eau froide à une première distillation, puis après action de l'émulsine, à une seconde distillation, le dosage étant effectué par le nitrate d'argent dans chacun des deux distillats ([7]).

Macadamia (juin) : feuilles jeunes, 0,044 HCN pour 100 g frais; feuilles âgées, 0,016; rameaux, 0,008. *Stenocarpus* (juin) : feuilles jeunes, 0,014; feuilles âgées, 0,006; rameaux, 0,010. Après dessiccation du matériel à 37°, les teneurs obtenues sont un peu plus élevées. Si la distillation est précédée d'une immersion du matériel frais intact dans l'eau froide pendant 4 jours, les teneurs sont beaucoup plus élevées : *Macadamia*, 0,077 et 0,037 au lieu de 0,044 et 0,016; *Stenocarpus*, 0,054 et 0,030 au lieu de 0,014 et 0,006; rameaux, 0,076 au lieu de 0,021. Aucune libération d'acide cyanhydrique n'ayant été constatée après action de l'émulsine (et après hydrolyse acide), on pouvait croire à l'absence d'acide cyanhydrique à l'état hétérosidique ou à une hydrolyse enzymatique particulièrement active pendant le traitement.

....

Cependant, le matériel sec a été soumis à une méthode d'extraction comprenant l'épuisement par l'acétone, la défécation par le sous-acétate de plomb, l'incorporation de l'extrait déféqué au sable et l'épuisement de ce sable par l'éther hydraté (soxhlet). Le même hétéroside a été isolé des feuilles de *Macadamia*, des rameaux et des feuilles de *Stenocarpus*, avec des rendements conformes aux teneurs en HCN obtenues après immersion.

Recristallisé par addition de benzène à sa solution acétonique, il se présente en prismes, F 167°, $[\alpha]_D - 65°$ (eau); pas de coloration avec H_2SO_4 ou NaOH, faible coloration rose violacé avec $FeCl_3$; acidité à la phénolphtaléine, non au bicarbonate de sodium; composition centésimale conforme à la formule $C_{14}H_{17}O_7N$; spectre d'absorption dans l'infrarouge montrant les OH, le cycle aromatique et le groupement CN à 2 250 cm^{-1} (ce dernier est difficile à obtenir : observé en KBr, sur appareil S. P. 100 Unicam). L'hydrolyse par l'émulsine fournit du glucose, de la parahydroxybenzaldéhyde et de l'acide cyanhydrique en quantités équimoléculaires. Non entraînable par la vapeur d'eau, la parahydroxybenzaldéhyde a été extraite par agitation à l'éther : prismes, F 115°, coloration violet pâle avec $FeCl_3$, acidité à la phénolphtaléine.

Tous ces caractères identifient l'hétéroside des *Macadamia* et *Stenocarpus* au phyllanthoside (phyllanthine) [8] découvert en 1936 par H. Finnemore, S. K. Reichard et D. K. Large dans les feuilles d'une Euphorbiacée australienne, *Phyllanthus gastroemii* (*P. Gasstroemi* Muell. Arg.) [9]. Le dhurroside (dhurrine) du *Sorghum vulgare* Pers. (Graminées) (W. R. Dunstan et T. A. Henry, 1902) donne les mêmes produits d'hydrolyse mais semble différent (décomposition à 200°, pas de fusion ?). Le *Goodia lotifolia* Salisb. (Légumineuses) renferme un hétéroside analogue mais instable et non isolé (H. Finnemore et D. K. Large, 1937).

Il existe en effet pour ces composés une isomérie semblable à celle des hétérosides du nitrile phénylglycolique (sambunigroside, amygdonitrileglucoside, prulaurasoside). Trois hétérosides différents correspondent donc aux formes D-, L- et DL- de l'acide parahydroxyphénylglycolique. De plus, trois autres isomères pourraient avoir leur glucose fixé sur l'OH phénolique au lieu de l'OH voisin du CN.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, l'amygdonitrileglucoside fournit aisément l'acide L-phénylglycolique; dans les mêmes conditions, aucune cristallisation d'acide parahydroxyphénylglycolique n'a pu être obtenue à partir du phyllanthoside. Ce dernier, comme la sambunigroside et l'amygdonitrileglucoside, est sensible à la baryte ou à l'ammoniaque très diluées à froid : son pouvoir rotatoire devient faiblement dextrogyre, mais un précipité apparaît lentement montrant que cette réaction n'est pas une simple isomérisation (techniques de E. Bourquelot et H. Hérissey, 1907 [10]).

Proche des hétérosides du nitrilephénylglycolique par sa structure, le phyllanthoside s'en distingue par le caractère thermolabile que lui confère son OH phénolique. Dix minutes d'ébullition de sa solution aqueuse provoquent la libération de 40 % de son acide cyanhydrique, ce qui explique la destruction totale de l'hétéroside au cours de la première méthode de dosage effectuée ci-dessus. De plus, le phyllanthoside pur qu'on ajoute à la liqueur aqueuse de traitement du *Macadamia* ou du *Stenocarpus* ne libère pas son acide cyanhydrique par distillation et ne se retrouve pas par action ultérieure de l'émulsine : cette disparition explique les teneurs en HCN trop faibles obtenues avec la même méthode. Par contre, l'immersion donne les teneurs les plus élevées parce que le phyllanthoside est totalement hydrolysé avant l'action de la chaleur. Pour les plantes à hétérosides thermostables, la méthode de la double distillation conserve néanmoins ses avantages.

En résumé, trois polyalcools ont été isolés : le polygalitol de huit espèces de *Protea*, le L-bornésitol des *Leucospermum* et *Leucadendron*, la leucodrine de quatre espèces (*Mimetes*, *Protea*, *Leucospermum*, *Leucadendron*). Les *Macadamia* et *Stenocarpus* ont fourni un hétéroside cyanogénétique, le phyllanthoside, dont le caractère thermolabile a été mis en évidence.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Les *Persoonioideæ* sont des espèces d'Afrique du Sud que j'ai pu me procurer à l'occasion des Floralies internationales de Paris (avril 1964); les *Grevilleoideæ*, originaires d'Australie, ont été récoltées dans les serres du Muséum.

(2) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(3) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 360.

(4) W. FREUDENBERG et E. F. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1602.

(5) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2423; 255, 1962, p. 1770.

(6) W. S. RAPSON, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 282.

(7) V. PLOUVIER, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1941, p. 40.

(8) Le nom « phyllanthine » désigne aussi une substance non hétérosidique, $C_{21}H_{22}O_7$, isolée du *Phyllanthus Niruri* L.

(9) H. FINNEMORE, S. K. REICHARD et D. K. LARGE, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 70, 1936, p. 257; *Chem. Abstr.*, 31, 1937, p. 3104.

(10) E. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY, *J. Pharm. Chim.*, 26, (6), 1907, p. 5.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Action des antipodes optiques de l'isoleucine sur la croissance d'une souche de* Salmonella enteritidis typhimurium *accoutumée à la flabelline* (1). Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La croissance d'une souche de *Salmonella enteritidis typhimurium* accoutumée à la flabelline a été inhibée par la présence dans le milieu des antipodes optiques de l'isoleucine (concentrations réparties de 0,10 à 3,00 ‰). L'isomère droit étant beaucoup plus actif que son inverse.

Comme suite à nos recherches sur l'influence des antipodes optiques de certains aminoacides sur des espèces microbiennes [(2), (3)] nous avons étudié l'effet des inverses de l'isoleucine sur une souche de *Salmonella enteritidis typhimurium* dans des conditions normales d'une part et d'autre part après accoutumance à la flabelline. Les variations de croissance étaient observées au moyen de l'appareil de Coleman. Après dix passages dans notre milieu synthétique habituel dit milieu S (4) contenant en plus 1/450 000 de flabelline, la croissance de la souche était presque semblable à celles de nos témoins cultivés dans le milieu S normal. Nous avons alors repiqué la souche ainsi accoutumée dans notre milieu S contenant cette fois soit de la L (+)-isoleucine soit de la D (—)-isoleucine.

Conventions :

Courbes de croissance :

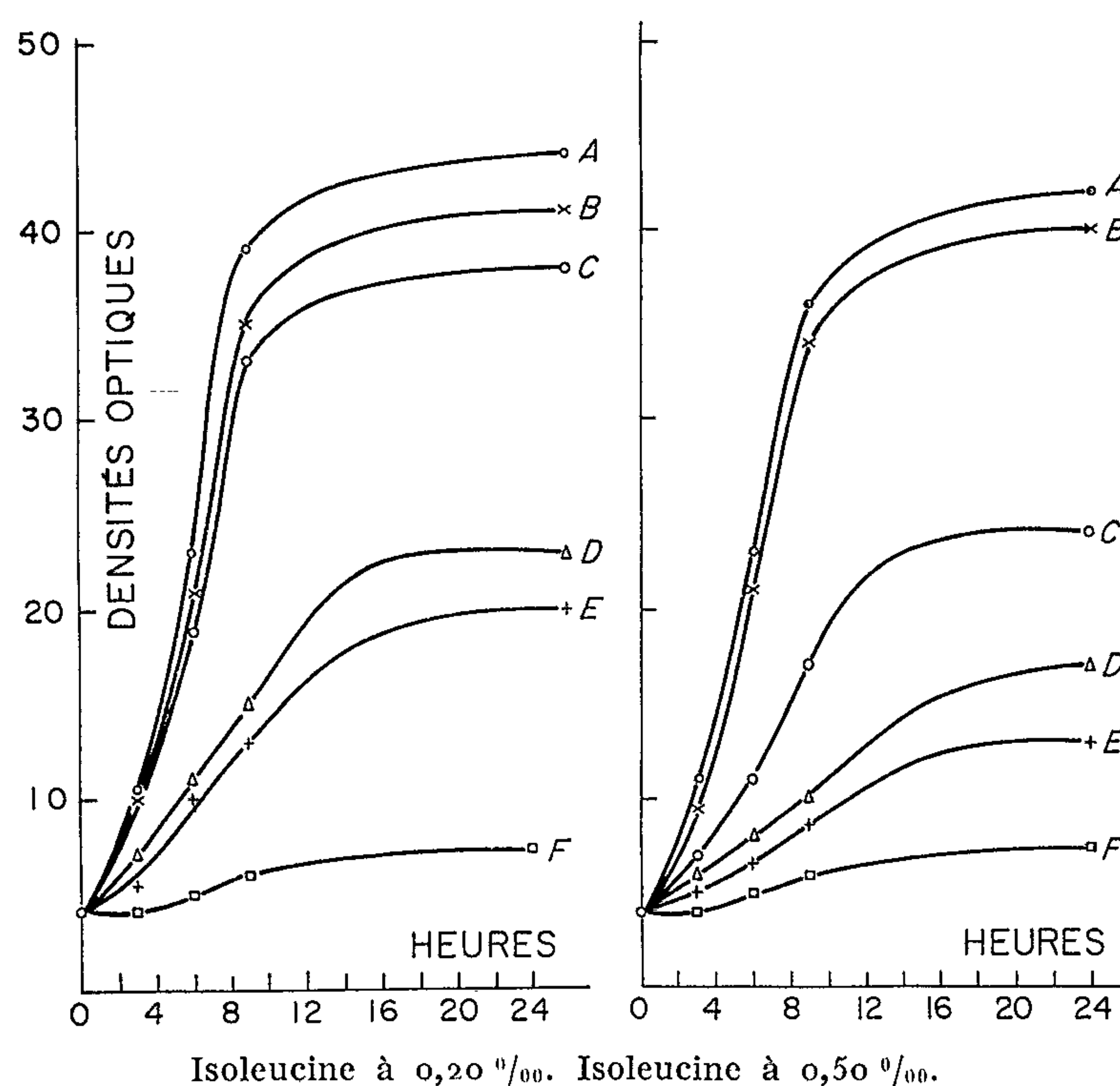
A : Souche ordinaire dans milieu S;
B : Souche traitée à la flabelline (10 passages);
C : Souche ordinaire dans milieu S contenant L (+)-isoleucine;
D : Souche ordinaire dans milieu S contenant D (—)-isoleucine;
E : Souche traitée après 10 passages flabelline (B) et mise ensuite dans milieu S contenant L (+)-isoleucine;
F : Souche traitée après 10 passages à flabelline (B) et mise ensuite dans milieu S contenant D (—)-isoleucine.

Les résultats obtenus peuvent faire l'objet du classement des différentes courbes de croissance pour des quantités variables des isomères optiques de l'isoleucine ajoutés séparément au milieu comme il a été dit :

0,10 ‰	A > B > C > D > E > F	Pour toutes ces courbes F la croissance est presque nulle. Les courbes A et B sont très voisines.
0,20 »	A > B > C > D > E > F	
0,25 »	A > B > C > D > E > F	
0,50 »	A > B > C > D > E > F	
1,00 »	A > B > C > D > E > F	
1,50 »	A > B > C > D > E > F	
3,00 »	A > B > C > D = E = F = 0	

Nous voyons donc d'après ce tableau, comme sur les courbes que nous présentons, que pour les concentrations indiquées les deux antipodes optiques de l'isoleucine exercent une action inhibitrice sur notre culture, l'antipode droit rendant (dans les limites de nos travaux) toute croissance pratiquement impossible.

Les autres résultats recoupent ceux de nos expériences précédentes[(2),(3)].



Isoleucine à 0,20 °/oo. Isoleucine à 0,50 °/oo.

Nous avons aussi réalisé quelques essais avec une souche de *Protéus* X 19 à une concentration de 0,20 °/oo soit pour la L (+)-isoleucine, soit pour la D (—)-isoleucine, et avons obtenu des résultats très voisins de ceux trouvés avec *Salmonella enteritidis typhimurium.*

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) 2.6-diméthoxylbenzamido-penicillanate de sodium monohydraté.

(2) J. NICOLLE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 252.

(3) J. NICOLLE et Mlle J. WALLE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3109.

(4) A. LWOFF, F. NITTI et Mme TRÉFOUËL, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

(Collège de France, Hautes Études.
Laboratoire de Biochimie des Isomères.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nature et action physiologique d'une nouvelle substance organique iodée : le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé.* Note (*) de

MM. **Paul Blanquet, Gaston Meyniel, Jean-Albin Berger** et Mme **Madeleine Croizet**, transmise par M. René Fabre.

Le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé (TT, I) produit de l'hydrolyse enzymatique d'un peptide iodé plasmatique à métabolisme rapide d'origine thyroïdienne possède des propriétés spécifiques homologables à une action hormonale thyroximimétique.

Nous avons montré précédemment qu'aux périodes précoces après l'injection d'iode 131, la thyroïde étant préalablement stimulée ou non, il circule dans le plasma un composé dont le R_f (0,18-0,24) en chromatographie sur papier Whatman n° 2, solvant Partridge-diphasique, ne correspond à aucun des acides aminé-iodés actuellement connus. Il s'agit probablement d'un polypeptide à métabolisme rapide, c'est-à-dire dont la désiodation s'ffectuerait en quelques heures au maximum au niveau des tissus [(1), (2), (3)].

L'hydrolyse enzymatique de ce composé est très difficile, mais peut être obtenue par HCl 6 N, à l'autoclave à 100°, en ampoule scellée. Dans les premières heures de l'hydrolyse ce composé se scinde en différents fragments dont les R_f sont supérieurs à 0,60. Après une hydrolyse poussée pendant 36 h seule une substance de R_f égal à 0,50 peut être détectée accompagnée de traces d'iodures et parfois d'une autre substance à l'état de trace et de R_f 0,35. Le R_f 0,50 correspond à celui de la diiodotyrosine (DIT) et le R_f (0,35) à celui de la monoïodotyrosine (MIT).

L'hydrolyse acide conduisant toujours à la diiodotyrosine (R_f 0,50) comme terme ultime et parfois à la monoiodotyrosine (R_f 0,35) nous avons émis l'hypothèse que la substance de R_f 0,18-0,24 était formée d'une chaîne peptidique à plusieurs maillons dans laquelle pouvait exister des molécules de tyrosyl-tyrosine iodée (mono, di, tri ou tétra). Ainsi l'hydrolyse complète du tyrosyl-tyrosine tétraiodée (TT, I) doit conduire à l'obtention de deux molécules de diiodotyrosine.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons effectué la synthèse partielle, de ce dipeptide, à partir du tyrosyl-tyrosine, sur lequel nous avons fait réagir l'iode en milieu alcalin.

Un certain nombre de propriétés physiques et chimiques ont été déterminées et feront l'objet d'une publication détaillée. Il nous semble intéressant de souligner néanmoins la parenté étroite de certaines de ces propriétés avec les propriétés correspondantes de la thyroxine et en particulier :

— son R_f sur papier Whatman n° 2, avec le solvant de Partridge-diphasique, voisin de 0,82 ;

— sa coloration positive faible par la ninhydrine;

— son élution sur résine Dowex 1 X 2, (200-400 « mesh »), avec le même solvant que la thyroxine (éthanol contenant 600 ml d'acide acétique par litre);

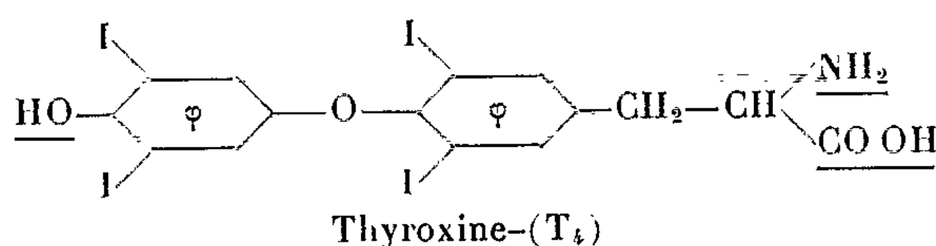
— sa très faible solubilité dans l'eau, l'éthanol et l'éther;

— sa solubilité dans la soude normale et les solutions alcooliques d'hydroxydes alcalins;

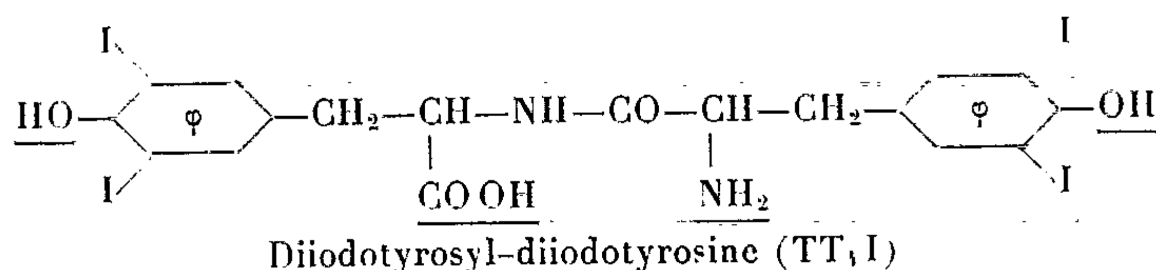
— sa décomposition, sans fusion nette, à une température voisine de 230°;

— son spectre ultraviolet, qui présente une bande d'absorption avec un maximum vers 3130 Å, alors que celui de la thyroxine se situe vers 3 625 Å;

— son poids moléculaire égal à 848 (thyroxine : 771).



Thyroxine-(T_4)



Diiodotyrosyl-diiodotyrosine (TT_4I)

Enfin l'hydrolyse du produit de synthèse par HCl 6 N, en ampoule scellée à l'autoclave conduit à l'obtention de diiodotyrosine et de traces d'iodures comme pour le peptide à métabolisme rapide identifié dans le sang circulant.

Ces propriétés physiques et chimiques comparées, de même que la grande analogie des formules développées inclineraient donc à penser qu'il n'est pas impossible que l'un des composés iodés radioactifs, mis en évidence après hydrolyse acide de la fraction plasmatique, soit le diiodotyrosyl-diiodotyrosine (TT_4I), puisqu'il est peu probable que ce soit la thyroxine, quelques heures seulement après l'injection du traceur radioactif.

Par ailleurs, le passage du plasma sur Séphadex G 25 nous a permis d'évaluer approximativement l'ordre de grandeur maximale du poids moléculaire de ce peptide iodé, qui serait inférieur à 5 000. Il existerait donc, probablement, dans la thyroïde, un complexe peptidique iodé, susceptible de passer dans le sang inaltéré et dont l'un des constituants serait éventuellement la diiodotyrosyl-diiodotyrosine (TT_4I).

Il ne nous a pas été possible, jusqu'ici, d'élucider la séquence de ce peptide en acides aminés, mais certaines expériences semblent montrer que sa structure doit être très proche de celle des hormones « hypothalamiques ».

En effet, l'injection au rat de petites quantités de ces dernières provoque une augmentation considérable de l'amplitude du « phénomène rapide » (4). Aussi, sommes-nous arrivés progressivement à la conception, selon laquelle ces peptides circulants, d'origine thyroïdienne, comporteraient deux

fragments essentiels, dont l'un serait constitué par une chaîne peptidique de 8 à 10 acides aminés, de séquence voisine de celle des ocytociques; cette chaîne serait couplée par un lien peptidique à des composés, tels que la diiodotyrosyl-diiodotyrosine (TT_4I).

Il n'est pas interdit de concevoir, que le clivage de cette chaîne puisse s'effectuer au niveau des tissus, pour donner naissance à la TT_4I libre, qui devrait alors posséder, logiquement, des propriétés physiologiques intéressantes. C'est en vue de confirmer cette hypothèse que nous avons réalisé récemment une expérimentation, dont les détails techniques sont publiés par ailleurs ([5]) et destinée à déterminer les modifications et la vitesse de métamorphose des têtards.

Nous avons étudié l'effet comparé des iodotyrosines, des iodothyronines et d'hormones hypothalamiques synthétiques, phényl-lysine-vasopressine (PLV-2), isoleucine-8-ocytocine (OTI-98), sur des lots de têtards homogènes (*Rana Dalmatina*) à la concentration identique pour chaque composé, de 1.10^{-6} mg/l.

Dans les quinze premiers jours, on constate :

— une forte augmentation de poids pour les lots traités par les hormones hypothalamiques synthétiques;

— des poids similaires à ceux des témoins pour les têtards traités par la monoiodotyrosine et la diiodotyrosine;

— une diminution de poids par rapport aux témoins des lots traités par la thyroxine et par le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé.

Après 15 à 20 jours de traitement :

— Il y a stagnation des lots traités par les hormones hypothalamiques synthétiques.

— La stagnation est également très marquée pour ceux traités par la monoiodotyrosine et par la diiodotyrosine.

— Par contre, pour les lots traités par la thyroxine et par le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé, la succession des stades est accélérée et perturbée : les têtards parviennent dans les deux cas au stade E (genoux débordant le contour de l'animal vu de dos, saillie des membres antérieurs) et au stade F 6 ou « climax » (achèvement de la métamorphose) le même jour.

En présence de ces faits, nous avons administré à plusieurs lots de têtards des extraits plasmatiques, obtenus par passage sur Séphadex G 25 contenant la fraction peptidique iodée de R_f (0,18-0,24). Nous avons alors constaté que ces extraits produisaient une augmentation considérable de la vitesse de métamorphose. Les lots ainsi traités parvenaient au stade E ou au stade F 6 ou « climax », avec une avance nette sur les témoins. Il semble qu'il y ait sommation des deux effets : l'accélération précoce comparable à celle des extraits hypothalamiques synthétiques et l'effet relativement tardif et intense dû à la thyroxine ou au tyrosyl-tyrosine tétra-iodé.

Nous pouvons dire que seul le tyrosyl-tyrosine tétra-iodé donne des résultats absolument semblables à ceux obtenus avec la thyroxine et il est permis de penser que cette substance possède des propriétés hormonales thyroximimétiques.

La présence des TT_4I dans le plasma aurait l'avantage d'expliquer un paradoxe très classique, à savoir l'absence de MIT et de DIT dans le sang, sans faire intervenir l'action très problématique de la tyrosine-désiodase. Il serait plus logique de considérer que la MIT et la DIT ne sont pas détectables dans le sang, parce qu'elles n'existent pas dans la thyroïde, où elles n'ont pu être mises en évidence qu'après l'hydrolyse enzymatique ou chimique et à un moindre degré après autolyse.

Il serait simple de penser, que la thyroglobuline se coupe au moins partiellement en peptides, directement libérés dans le sang, leur chaîne comportant un complexe hormonal, dont la structure est voisine de celle de la thyroxine, sans lui être cependant identifiable.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Blanquet, C. Vrignaud, M. Croizet, A. Brandrick et G. Meyniel, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 804.

(2) R. Rivière, D. Comar, P. Blanquet et C. Kellershonn, *Nature*, 200, 1963, p. 682.

(3) P. Blanquet, G. Meyniel, J. A. Berger et M. Croizet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 476.

(4) M. Croizet, P. Blanquet, C. Vrignaud, A. Brandrick et G. Meyniel, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1264.

(5) G. Moulinier, P. Blanquet, R. Mandoul, M. Croizet, G. Meyniel et J. A. Berger, *C. R. Soc. Biol.*, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Physique nucléaire Faculté de Médecine de Bordeaux* et *Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence d'hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène dans des niveaux géologiques et archéologiques.* Note (*) de MM. **Lucien Mallet** et **Charles Schneider**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs apportent les résultats de leurs recherches sur la fixation du benzo-3.4 pyrène dans des roches calcaires non exposées aux intempéries, ainsi que dans des coquilles d'huîtres fossiles.

Dans des publications antérieures, nous avons montré la présence fréquente d'hydrocarbures polybenzéniques dans des terres végétales et des sédiments marins. Les échantillons prélevés en profondeur présentaient souvent une quantité de benzo-3.4 pyrène plus importante qu'en surface. Ce phénomène pouvant s'interpréter comme un enrichissement avec le temps, la substance étant à l'abri de l'altération par l'air et la lumière et semblant peu sensible à une transformation par le milieu biologique. Il nous parut intéressant d'explorer des sédiments calcaires afin de déterminer la présence de ces types d'hydrocarbures. Dans un socle calcaire très homogène exploité en carrière souterraine à Gouvieux (Seine-et-Oise) à 50 m de profondeur, nous avons analysé un fragment qui avait été découpé électriquement. Il n'avait eu aucun contact avec l'extérieur. Les examens chimiques par extraction à l'éther de pétrole, chromatographie et analyse spectrale, firent apparaître une quantité de benzo-3.4 pyrène de 1,95 μg pour 100 g de matière.

Par comparaison, afin de déterminer la migration possible dans des milieux calcaires provenant de vestiges archéologiques, nous avons examiné des sédiments du IIIe siècle après l'ère, provenant d'un chantier de fouilles gallo-romaines situé sur la colline de Moulineaux (Seine-Maritime) au lieu-dit la Mardote, à 3 m de profondeur, et constitué par des coquilles d'huîtres avec leurs valves inférieures et supérieures. Nous avons décelé la présence de benzo-3.4 pyrène de 10 μg pour 100 g, quantité 100 fois supérieure à celle des valves d'huîtres des plages du Calvados.

Afin de préciser l'électivité de ce milieu biocalcique, nous avons examiné à Moulineaux des échantillons de terre du voisinage, et n'avons trouvé que 1,5 μg pour 100 g de benzo-3.4 pyrène. Les pollutions des coquilles sont trop importantes, pour provenir de foyers industriels ou domestiques de l'époque. Nous avons envisagé un phénomène de concentration dû à une adsorption par le calcaire, avec le temps, phénomène qui est d'ailleurs valable à un moindre degré pour d'autres minéraux, comme la silice et l'alumine, utilisés en chromatographie. Si cette hypothèse peut être retenue, la teneur en benzo-3.4 pyrène devrait varier en fonction de la structure physique de l'adsorbant. Dans le cas des huîtres, elle ne devrait pas être la même dans chacune des deux valves, leur densité étant différente.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons analysé séparément les deux valves d'une très grosse huître moderne du type dit pied de cheval, pêchée en rade du Havre. Ses valves mesuraient 15 cm dans un sens, et 13 cm dans l'autre. Elle pesait 310 g pour la valve inférieure, et 305 g pour la valve supérieure. Il s'agissait, par conséquent, d'un mollusque évoluant depuis de nombreuses années. Les résultats au point de vue dosages, ont confirmé nos prévisions : la valve inférieure, la plus lourde, contenait 6,95 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g et la valve supérieure, 11,15 μg. D'autres analyses effectuées sur des coquilles d'huîtres provenant d'un chantier de fouilles gallo-romaines à Colleville près de Fécamp, ont de nouveau confirmé notre hypothèse : la valve inférieure, renfermait 2,4 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g et la valve supérieure, 5,9 μg. Enfin, dans des ossements d'animaux du même gisement gallo-romain, nous avons noté 0,8 μg de l'hydrocarbure pour 100 g et, dans un échantillon de terre voisine, 1,2 μg pour 100 g.

Ces premières recherches de benzo-3.4 pyrène d'origine ancienne mettaient donc en évidence la propriété d'adsorption du calcaire, susceptible d'expliquer les concentrations de la présence du benzo-3.4 pyrène dans le milieu marin. Il apparaît ainsi, comme nous l'avons déjà suggéré, que le corps du mollusque qui absorbe les particules en suspension, se charge de la substance calcaire et la resécrète pour la constitution de ses deux valves avec une prédominance pour la valve supérieure.

Ce rôle joué par les mollusques a un intérêt au point de vue alimentaire et dans l'envahissement de l'organisme par le benzo-3.4 pyrène. Nous avons entrepris quelques investigations sur l'utilisation des coquilles d'huîtres dans le domaine des industries alimentaires. En août dernier, 2 500 t de coquilles d'huîtres en provenance de l'Alabama (U. S. A.) ont été déchargées au Havre, 1500 t en transit et 1000 t pour le marché métropolitain. Elles étaient destinées à entrer dans la composition d'aliments pour la volaille. Nous y avons décelé 2,4 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g. D'autre part, nous avons analysé des échantillons de silices fossiles de diatomées et de perlite (d'origine volcanique) utilisées comme filtrants des huiles comestibles. Nous avons obtenu les résultats suivants :

— Diatomées (86 % de SiO_2, 7 % de Al_2O_3 et 2 % de CaO) : 0,55 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g;

— Perlite (70 % de SiO_2, 18 % de Al_2O_3 et 0,5 % de CaO) : 0,5 μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g.

Ces quantités sont peu considérables, mais peuvent justifier le fait qu'on retrouve des traces de benzo-3.4 pyrène dans certaines huiles comestibles.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(*Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police* et *Laboratoire du Service des Ponts et Chaussés, Fatouville, Eure.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Différences existant entre les propriétés de la β-galactosidase normale et celles de la β-galactosidase dont tous les groupes tyrosine sont remplacés par la 3-fluorotyrosine.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Gisèle Sarrazin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La β-galactosidase normale et la β-galactosidase dont tous les groupes tyrosine sont remplacés par la 3-fluorotyrosine ont des propriétés enzymatiques spécifiques identiques, tandis que les deux enzymes diffèrent considérablement dans leur résistance à l'action des agents dénaturants.

On sait qu'un grand nombre d'analogues structuraux d'aminoacides peuvent se substituer à l'aminoacide naturel correspondant pour la synthèse d'enzymes. Cette substitution peut même, sous certaines conditions, être totale; c'est le cas de la 3-fluorotyrosine ([1]), analogue de la tyrosine, pour l'*o*-, *m*-, *p*-fluorophénylalanine ([2]), β-3-thiénylalanine ([3]), analogues de la phénylalanine, la sélénométhionine ([4]) analogue de la méthionine.

Ces résultats permettent d'envisager l'étude des effets des modifications connues de structure de certains aminoacides sur les propriétés générales de la protéine qui les a incorporés, qu'il s'agisse de propriétés d'activité ou d'autres propriétés moléculaires telles que la stabilité aux agents dénaturants. Dans la présente Note, nous rapportons des observations concernant les propriétés d'activité spécifique et les propriétés de structure de la β-galactosidase d'*E. coli* dont tous les groupes tyrosine (Tyr) sont remplacés par la 3-fluorotyrosine (3-FTyr).

Les deux échantillons de β-galactosidase utilisés dans cette étude ont été synthétisés par un mutant stable d'*E. coli* (J 13.5) exigeant la méthionine et la tyrosine et ne contenant pas initialement de β-galactosidase; l'inducteur (isopropylthiogalactoside, 2.10^{-3} M) et l'aminoacide naturel (ou son analogue) étaient ajoutés simultanément à la suspension bactérienne (milieu minéral + fructose + méthionine) carencée en tyrosine. La stabilité du mutant et la non-production de β-galactosidase en l'absence de Tyr (ou 3-FTyr) ont été vérifiées sur une culture parallèle réalisée en présence de méthionine et d'inducteur. Les expériences ont été faites sur des extraits totaux des protéines bactériennes dans un tampon phosphate (pH 7,0; 0,0625 M Na^+, 0,01 M $MgCl_2$, 0,1 M mercapto-éthanol; milieu I) qui a également été utilisé pour toutes les expériences ([5]). Afin de rendre indiscutables les résultats des expériences, les activités spécifiques des enzymes (normale et à analogue) ont été amenées à être les mêmes dans tous les essais comparatifs.

Nous avons tout d'abord étudié les propriétés spécifiques de l'enzyme à l'égard de son substrat. On pouvait en effet s'attendre à ce que l'enzyme modifiée ait des propriétés légèrement différentes de celles de l'enzyme normale, les analogues structuraux ayant des propriétés et des volumes

moléculaires légèrement différents de ceux de l'aminoacide naturel remplacé. En particulier, dans le cas de la 3-FTyr, cette comparaison était intéressante, si l'on se rappelle qu'on a impliqué les groupes tyrosyl dans l'activité enzymatique. En fait, nous avons trouvé que l'enzyme normale et l'enzyme dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr ont la même constante d'affinité ($1/k_m$) pour l'*o*-nitrophényl-β-D-galactoside (ONPG; $k_m = 3.10^{-4}$ M, 28°C) et la même énergie d'activation ([6]) dans le domaine possible de mesure (20-40°C). Ces résultats n'excluaient pas que d'autres

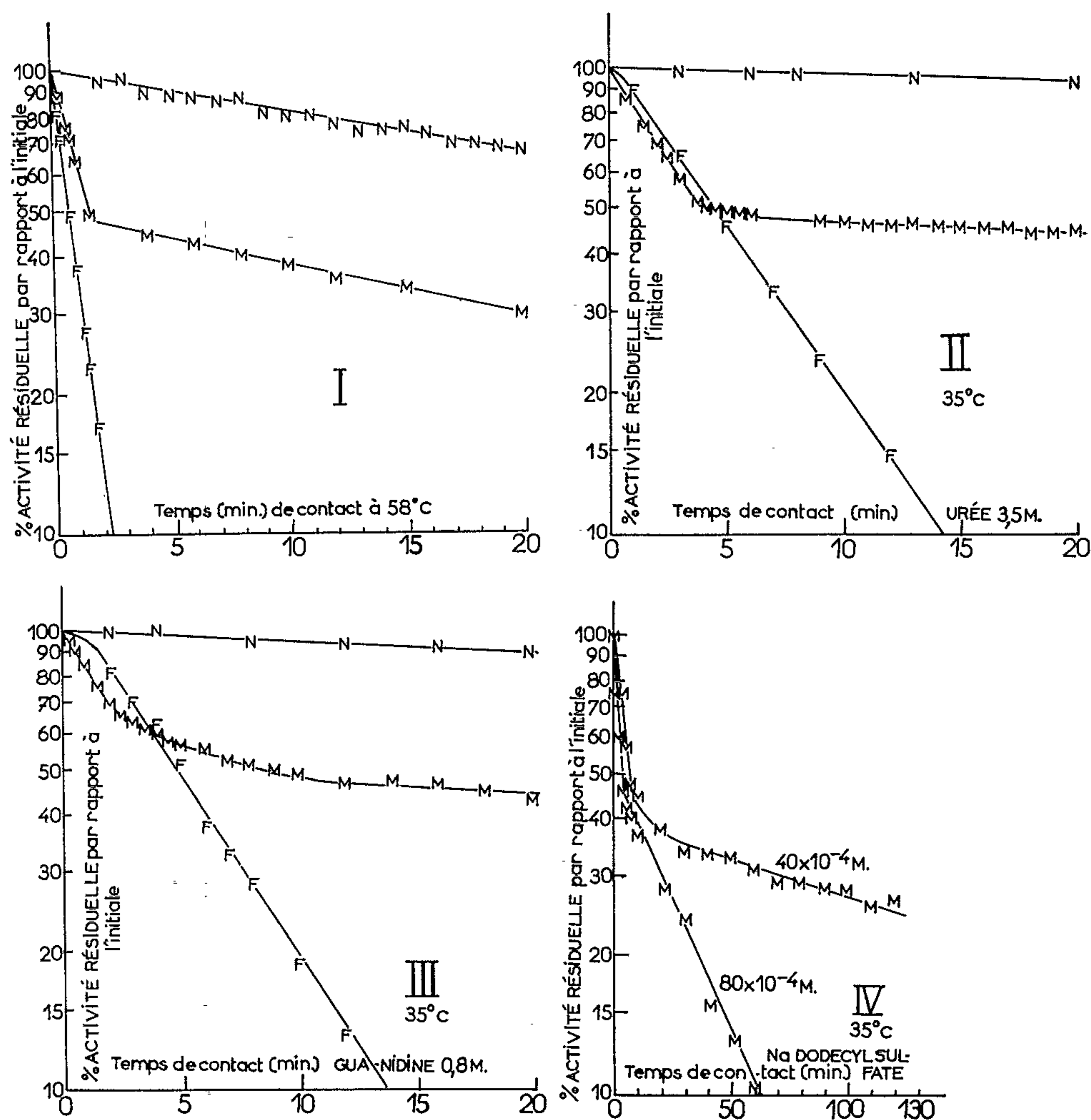


Fig. 1 — Cinétiques de dénaturation de la β-galactosidase normale (N), de la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr (F), et des deux enzymes en mélange (M), par la chaleur (58°C) (cliché I), par l'urée (3,5 M) (cliché II), par la guanidine (0,8 M) (cliché III), par le dodécylsulfate de sodium (40 et 80.10^{-4} M) (cliché IV). [Dans les essais comparatifs les activités spécifiques des échantillons des deux enzymes et les concentrations du milieu en protéine étaient identiques : 11,3 mμmoles d'ONPG (28°C) hydrolysées/mn/μg protéine, 570 μg protéine/ml (cliché I), 8,77 mμmoles d'ONPG hydrolysées/mn/μg protéine, 1140 μg protéine/ml (clichés II, III, IV); dénaturation (en milieu I) à 58°C par la chaleur, à 35°C par l'urée, la guanidine, le dodécylsulfate.]

propriétés, en particulier la résistance à l'action des agents dénaturants, soient modifiées par suite de la substitution de l'aminoacide naturel par son analogue. Comme on peut le voir sur la figure 1, la β-galactosidase à 3-FTyr est moins résistante, que la β-galactosidase normale, à l'action des agents dénaturants (chaleur, urée, guanidine, dodécylsulfate de sodium). Avec les deux enzymes, la cinétique de dénaturation par la chaleur ou le dodécylsulfate de sodium est monomoléculaire, elle ne l'est qu'approximativement pour l'urée ou la guanidine. Afin de vérifier que ces différences de stabilité tenaient aux propriétés intrinsèques de l'enzyme modifiée et non à des différences de préparation à préparation, nous avons étudié la cinétique de dénaturation des deux enzymes en mélange (courbes M à deux pentes, *fig.* 1). La détermination des constantes de vitesse de dénaturation thermique monomoléculaire à plusieurs températures (*voir* tableau I) nous a permis de déterminer l'énergie d'activation

TABLEAU I.

Valeurs (en mn^{-1}) *des constantes de vitesses* (k) *de dénaturation thermique monomoléculaire de la β-galactosidase normale et de la β-galactosidase dont tous les groupes* Tyr *sont remplacés par la* 3-FTyr (*) *à diverses températures.*

β-galactosidase normale.				β-galactosidase 3-FTyr.			
k.	t(°C).	k.	t(°C).	k.	t(°C).	k.	t(°C).
0,002 68	55	0,052 3	59	0,008 9	51	0,114 0	55
0,004 10	56	0,123 1	60	0,010 7	52	0,299 0	56
0,007 89	57	0,282 7	61	0,024 0	53	0,598 0	57
0,018 50	58	0,803 8	62	0,053 6	54	1,127 0	58
		1,425 5	63				

(*) Déterminées par mesure de la vitesse de disparition de l'activité enzymatique; conditions opératoires comme indiquées sur la figure 1 (cliché I).

de dénaturation de la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr ($\Delta E_a = 173$ kcal.deg/mole) et de la β-galactosidase normale ($\Delta E_a = 185$ kcal.deg/mole). Cette différence ($[\delta(\Delta E_a)/\Delta E_a] \times 100 = (12/185) \times 100 \# 6,5\ \%$) liée à la substitution de l'aminoacide naturel par son analogue est largement significative [$\delta(\Delta E_a) = 12$ kcal.deg/mole]. On voit que l'énergie d'activation de dénaturation thermique est plus grande pour la β-galactosidase normale que pour la β-galactosidase dont les groupes Tyr sont remplacés par son analogue (3-FTyr).

En résumé, l'ensemble des résultats des expériences rapportées ici, montrent que le remplacement de la Tyr par la 3-FTyr dans une molécule de β-galactosidase : 1° ne modifie pas les propriétés enzymatiques spécifiques de la molécule et donc que la Tyr ne joue pas un rôle important dans le centre actif de l'enzyme tant sur le plan de l'activité enzymatique spécifique que sur celui de l'encombrement stérique; 2° qu'elle modifie

notablement la stabilité de l'enzyme aux agents dénaturants; 3° qu'elle amène un changement important dans l'énergie d'activation de dénaturation thermique de l'enzyme. Si actuellement, rien ne permet d'affirmer que la différence de stabilité des deux enzymes est due : soit aux différences dans certains types de liaisons et en particulier des liaisons hydrogène que peuvent former les groupes hydroxyles de la Tyr et de la 3-FTyr dans la molécule d'enzyme, soit aux différences de volume moléculaire entre l'aminoacide et son analogue structural, on peut cependant espérer que l'étude approfondie des propriétés des protéines dont tous les groupes d'un aminoacide naturel sont remplacés par son analogue structural pourra permettre d'apporter quelques éclaircissements à la connaissance de la structure des enzymes.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) R. L. Munier et G. Sarrazin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3376.

(2) R. L. Munier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1870; 250, 1960, p. 3524.

(3) R. L. Munier et G. Sarrazin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2853.

(4) D. B. Cowie et G. N. Cohen, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 680.

(5) Dans ce milieu, les cinétiques de dénaturation aux températures élevées, en présence d'air et de protéines étrangères, ne dépendent pratiquement pas, dans de larges limites de l'activité spécifique des préparations enzymatiques utilisées.

(6) Mesure de l'activité β-galactosidasique par la cinétique d'apparition du produit formé (4 200 Å) en milieu I et en présence d'ONPG (2.10^{-3} M); J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1951, p. 585.

(*Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Modification du virus aphteux type C par passages sur souris adultes : pouvoir immunogène.* Note (*) de MM. **Czeslaw Mackowiak**, **Raoul Camand**, **Jean Fontaine**, **Robert Lang** et **Horst Georg Petermann**, présentée par M. Clément Bressou.

Dans une Note précédente (1), nous avons exposé les résultats d'une étude sur la disparition, chez les Bovins, du pouvoir « aphtogène » (2) d'une souche de virus aphteux, type C, adaptée à la souris adulte.

Après 159 passages, ce virus, inoculé à des bœufs par voie intradermolinguale en doses massives, n'a jamais provoqué l'apparition d'aphtes, même au point d'inoculation.

Il restait donc à contrôler la valeur immunogène de cette souche, d'une part qualitativement par la méthode classique, d'autre part quantitativement par la recherche de la dose protectrice 50 % sur bovins.

Contrôle qualitatif. — Treize bœufs ont reçu chacun, par voie intramusculaire, 10 ml de suspension virulente contenant au moins 40 000 000 $DECP_{50}$ (3) (le titre obtenu sur souriceau de 5 jours est supérieur d'environ 1^{p} à celui obtenu sur culture de tissu). Aucun des bœufs inoculés n'a présenté de lésions aphteuses au cours de la période d'immunisation et tous ont résisté à l'épreuve virulente effectuée 21 jours plus tard, par injection intradermolinguale de 10 000 DI_{50} (4) (tableau I).

Tableau I.

N° passage.	N° des bœufs.	Doses infectieuses inoculées. CT.	Souris.	Résultats de l'épreuve.	Titres anticorps avant.	après.
167e	572	$10^{7,6}$	$10^{6,6}$	0000 (0000)	0	≧2,7
	573			0000 (0000)	0	≧2,7
	574			0000 (0000)	0	≧2,7
	575			±000 (0000)	0,4	1,4
	576			0000 (0000)	0	≧2,7
174e	31	$10^{7,8}$	$10^{8,7}$	0000 (0000)	0	3,05
	33			0000 (0000)	0	2,8
	34			0000 (0000)	0	>3
	35			0000 (0000)	0	3
	36			0000 (0000)	0	2,8
	37			0000 (0000)	0	3,1
	38			0000 (0000)	0	2,8
	39			0000 (0000)	0	2,8
	Témoins					
	1	–	–	++++ (XXXX)	–	–
	2	–	–	++++ (XXXX)	–	–
	3	–	–	++++ (XXXX)	–	–
	4	–	–	++++ (XXXX)	–	–

Les titres d'anticorps obtenus avant épreuve étaient très élevés, de l'ordre de $10^{2,7}$ en moyenne.

Contrôle quantitatif. — Pour établir la dose protectrice 50 %, 50 bœufs ont été vaccinés par la voie intramusculaire avec des dilutions de suspension de virus (pur à 10^{-6}).

Afin d'étudier la transmission du virus par contact, quatre témoins ont été maintenus en cohabitation avec les animaux ayant reçu les plus fortes concentrations de virus.

Les résultats de l'épreuve effectuée 21 jours après l'inoculation du virus modifié nous ont permis d'établir que $10^{3,3}$ $DECP_{50}$ de ce virus correspondaient à la dose protectrice 50 % pour le bovin. La marge de sécurité, constituée par la différence entre la dose non « aphtogène » pour le bœuf (soit 40 000 000 $DECP_{50}$) et la dose protectrice 50 % (soit 2000 $DECP_{50}$), est donc considérable et pourrait donner des garanties suffisantes.

Quant aux quatre témoins de contact ils n'ont développé aucune lésion de fièvre aphteuse durant la même période et n'ont pas résisté à l'épreuve virulente, confirmant l'absence de traces d'anticorps relevée au contrôle sérologique de leur sérum.

Nous pouvons donc en déduire que le virus modifié, probablement éliminé dans le milieu environnant, ne provoque, chez les témoins de contact, ni l'évolution de la fièvre aphteuse ni l'apparition de l'immunité. Cette conclusion, valable pour un premier passage sur bovin, demande cependant à être vérifiée par la réalisation d'une série de passages successifs.

L'ensemble de ces résultats semblerait plaider en faveur de l'utilisation d'un tel virus pour la prophylaxie de la fièvre aphteuse. Toutefois certains faits doivent inciter à une extrême prudence. En effet, si nous avons pu constater qu'à partir du 159e passage sur souris adultes, le virus ne présentait plus de pouvoir « aphtogène » pour le bœuf, rien ne permet d'affirmer qu'il soit totalement dépourvu de pouvoir pathogène pour cet animal. C'est ainsi que sur les 228 bœufs utilisés pour les contrôles d'innocuité et d'efficacité, l'un est mort avec des lésions de myocardite et un deuxième a dû être abattu à cause de symptômes du même ordre. D'autre part, l'autopsie, effectuée systématiquement sur tous les animaux après épreuve, nous a permis de déceler dans 11 cas des lésions plus ou moins discrètes du myocarde, surtout au niveau du ventricule gauche. Il nous est difficile de préciser si ces lésions ont été provoquées par l'inoculation du virus modifié ou celle du virus d'épreuve.

L'étude du comportement de cette souche pour d'autres espèces animales, et en particulier le porc, ainsi que la stabilité de ses caractéristiques vis-à-vis du bœuf, sont encore à l'étude et feront l'objet d'une publication ultérieure où nous reviendrons sur son myo- et cardiotropisme.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) C. Mackowiak, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4097.

(2) Pouvoir aphtogène : pouvoir de faire apparaître des aphtes sur les tissus réceptifs.

(3) $DECP_{50}$: Dose donnant un effet cytopathogène 50 % sur couche monocellulaire de rein de porc.

(4) DI_{50} : Dose infectieuse 50 % pour le bovin.

(*) La bibliographie complète sera donnée avec une des publications suivantes.

(*Institut Français de la Fièvre aphteuse, Lyon.*)

VIROLOGIE. — *Une nouvelle méthode sérologique rapide d'identification du virus bovipestique.* Note (*) de MM. **Alain Provost**, **Konrad Bögel** [1] et **Christian Borredon**, présentée par M. Clément Bressou.

Les auteurs mettent à profit la neutralisation par le virus bovipestique du pouvoir inhibiteur d'un sérum antibovipestique vis-à-vis de l'hémagglutinine morbilleuse, pour décrire une réaction rapide d'identification du virus de la peste bovine dans un prélèvement pathologique (test N. I. H.).

Periez et Chany [2] ont mis en évidence les propriétés hémagglutinantes du virus de la rougeole pour les hématies des singes cynocéphales et *Erythrocebus patas*. Une réaction d'inhibition de l'hémagglutination a été par la suite décrite [3] et est couramment utilisée pour mesurer les anticorps morbilleux [4].

On sait d'autre part que les virus de la rougeole et de la peste bovine entretiennent des caractères sérologiques qui se manifestent par les séro-neutralisations croisées des deux virus par les antisérums hétérologues [[5], [6]]. Cette propriété se reflète encore par le pouvoir d'un antisérum antiseptique à inhiber l'hémagglutination des hématies de singe par le virus morbilleux [7]. Nous avons montré que cette technique était une excellente méthode de mesure des anticorps antipestiques et indiquait le degré d'immunité postvaccinale des bovins après la vaccination antipestique [8].

Il nous a paru intéressant de tirer parti de cette propriété pour mettre en évidence le virus bovipestique dans des prélèvements pathologiques.

Principe. — Le principe de la méthode repose sur les deux réactions consécutives suivantes :

— dans un premier temps, on fait agir sur un sérum antipestique connu le matériel suspect de contenir le virus bovipestique;

— dans un second temps, on tente d'inhiber par le sérum ainsi traité l'hémagglutination d'une suspension d'hématies de singe par l'hémagglutinine du virus de la rougeole.

Si le virus bovipestique est présent dans le matériel ayant servi à traiter le sérum, l'hémagglutination des globules rouges de singe n'est plus entravée par le sérum antipestique dès lors neutralisé. Mais si le virus pestique n'existe pas dans le prélèvement, le sérum antipestique n'est pas neutralisé par contact avec le prélèvement suspect et partant inhibe l'hémagglutination. Cette réaction de détection du virus bovipestique peut donc être appelée : réaction de neutralisation de l'inhibition de l'hémagglutination morbilleuse, ou en abrégé : test N. I. H.

Matériel et méthode. — 1. *Hémagglutinine morbilleuse.* — Nous utilisons l'hémagglutinine commerciale [9] préparée par action de l'éther

éthylique et du « tween 80 » ([7]). Elle est diluée en tampon de Mayer et Levine à 4 unités hémagglutinantes (U. H.) sous le volume de 0,2 ml.

2. *Hématies.* — Hématies de singe *Erythrocebus patas* (ou d'autres espèces simiennes si on le désire) recueillies en solution d'Alsever, lavées et utilisées en suspension à 0,4 % en tampon de Mayer et Levine.

3. *Sérum antipestique.* — Obtenu par hyperimmunisation d'un zébu vacciné au virus-vaccin capripestique, à l'aide de quatre inoculations sous-cutanées hebdomadaires d'un broyat de rate et de ganglions infectés de virus bovipestique. Ce sérum inhibe l'hémagglutinine morbilleuse à la dilution 2^{-7} sous le volume de 0,2 ml.

Il peut être lyophilisé et conservé pendant plusieurs années à température ordinaire à l'abri de la lumière, ce qui élimine tout risque d'introduction d'un virus exotique dans un pays non infecté de peste bovine.

4. *Matériel pestique.* — Dans nos expériences, nous avons utilisé des ganglions frais et congelés depuis plusieurs mois provenant de zébus infectés de peste bovine et, comme témoins, des ganglions de zébus normaux.

On utilise le broyat brut de ganglions obtenu au broyeur de Ten-Broeck sans addition de liquide.

5. *Technique.* — A 1 ml de sérum antipsetique dilué au 1 : 2 en tampon de Mayer et Levine et inactivé pendant 30 mn à 56°C, on ajoute 0,2 ml de broyat ganglionnaire; après incubation de 1 h à 37°C, temps pendant lequel on réalise la fixation des anticorps du sérum sur le virus présent dans le broyat, on centrifuge et l'on recueille le sérum surnageant. Ce sérum « saturé » est de nouveau inactivé pendant 30 mn à 56°C, puis est utilisé dans le test d'inhibition de l'hémagglutination morbilleuse que nous avons précédemment décrit ([8]) : dans une rangée de tubes de Kahn, on répartit 0,2 ml de sérum ou de ses dilutions en série arithmétique à base 2 et l'on ajoute à chaque tube 0,2 ml de la dilution d'hémagglutinine morbilleuse contenant 4 U. H. On procède ensuite aux temps suivants : incubation au bain-marie à 37°C pendant 1 h; addition de 0,4 ml de la suspension d'hématies de singe; lecture après 30 mn au maximum d'incubation à 37°C; appréciation de la présence ou de l'absence d'hémagglutination (la quantité d'hémagglutinine choisie, soit 4 U. H., met à l'abri des réactions de transition).

Résultats. — Les résultats sont nets et ne laissent place à aucune équivoque : l'inhibition de l'hémagglutination morbilleuse par le sérum antiseptique n'est jamais entravée par les extraits de ganglions normaux alors qu'elle l'est toujours et totalement (dilution 2^{1} du sérum) par les extraits de ganglions pestiques. On a donc entre les mains une réaction simple de recherche et d'identification du virus bovipestique dans un prélèvement.

Discussion. — La méthode décrite, que nous baptisons test N. I. H., présente plusieurs avantages sur les réactions d'identification du virus bovipestique déjà décrites : beaucoup plus simple et plus rapide à mettre en œuvre que les techniques de fixation du complément, elle surclasse également la réaction de précipitation en milieu gélifié par la rapidité de sa réponse et par sa plus grande sensibilité. Elle permet la détection du virus chez les bovins en incubation de peste ou infectés par des souches pestiques à faible virulence, circonstances qui hypothèquent la réaction de préparation en milieu gélifié.

Elle ne réclame qu'un minimum de moyens et de réactifs qu'on se procure aisément dans les laboratoires d'Europe et d'Amérique. Ne comportant aucun matériel virulent d'origine exotique, elle met à l'abri des fuites possibles de virus hors du laboratoire et s'inscrit donc comme une méthode de choix pour l'identification du virus bovipestique dans les pays non infectés par ce virus mais éventuellement menacés.

Des raffinements de technique devraient permettre d'en faire une méthode simple de titrage du virus dans les liquides de cultures cellulaires.

Son seul écueil résiderait en une infection des bovins desquels proviennent les prélèvements par les virus de la rougeole ou de la maladie de Carré, ce qui est fort improbable et n'a jamais été décelé dans la nature.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Virologiste détaché du Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, Tübingen, Allemagne fédérale.

(2) J. R. Periez et Ch. Chany, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 820.

(3) L. Rosen, *Virology*, 13, 1961, p. 139-141.

(4) E. C. Cutchins, *J. Immun.*, 88, 1962, p. 788-795.

(5) D. T. Imagawa, P. Goret et J. M. Adams, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (Wash.), 46, 1960, p. 1119-1123.

(6) W. Plowright, *Ann. New York Acad. Sc.*, 101, 1962, p. 548-563.

(7) A. P. Waterson, R. Rott et G. Ruckle-Enders, *Z. Naturforschung*, 18 *b*, 1963, p. 377-384.

(8) K. Bogel, G. Rückle-Enders et A. Provost, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 482.

(9) Behringwerke, Marburg, Allemagne fédérale.

(Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux, Laboratoire de Farcha, Fort-Lamy, République du Tchad.)

PATHOLOGIE. — *Altérations chromosomiques induites par le virus de la rubéole dans les cellules embryonnaires diploïdes humaines cultivées* in vitro [1]. Note (*) de Mme **Joëlle G. Boué**, MM. **André Boué** [2] **Paul S. Moorhead** et **Stanley A. Plotkin**, présentée par M. Robert Debré.

L'inoculation du virus de la rubéole à des cultures de cellules embryonnaires diploïdes humaines établies à partir d'explants de peau et de muqueuse pharyngée provoque des altérations des chromosomes caractérisées par une forte proportion de cassures observées dans 43 % des métaphases et réparties au hasard.

Nous avons observé que l'inoculation du virus de la rubéole à des cultures de cellules diploïdes humaines pouvait provoquer une inhibition des divisions cellulaires [3]. Cette action inhibitrice du virus ne s'exerce que sur certaines souches cellulaires : dans les souches cellulaires issues du poumon et de l'hypophyse la multiplication des cellules est toujours arrêtée alors que les souches cellulaires issues de la peau et de la muqueuse pharyngée peuvent se diviser, le virus persistant et se multipliant dans tous ces systèmes.

Les travaux de Nichols [4] dans la rougeole, de Aula [5] dans la varicelle, ont mis en évidence chez l'Homme des lésions des chromosomes consécutives à ces infections. *In vitro*, l'action des virus sur les chromosomes démontrée par Hampar [[6], [7]] sur les cellules de hamster infectées par le virus de l'herpès, n'a pu être reproduite dans les cellules diploïdes humaines qu'avec des virus cancérigènes [Koprowski [8], Shein [9]]; pour les autres virus les études sur les cellules humaines cultivées *in vitro* sont difficiles du fait de l'effet cytopathogène de ces virus sur ce système cellulaire [Stitch [10]].

La possibilité d'établir des souches cellulaires diploïdes humaines chroniquement infectées par le virus de la rubéole [11] a mis à notre disposition un système permettant une étude prolongée de l'action de ce virus sur les chromosomes.

Tous ces travaux ont été effectués sur des souches cellulaires diploïdes que nous avons établies à partir de cultures d'explants de peau et de muqueuse pharyngée d'embryons humains [11]. L'inoculation du virus a été pratiquée soit au stade de la culture organotypique avant l'établissement de la souche cellulaire, soit sur des souches cellulaires déjà établies depuis plusieurs passages. Dans tous les cas une souche cellulaire témoin, non infectée et ayant subi le même nombre de passages, a été étudiée simultanément.

La préparation des chromosomes a été faite sur des lamelles selon une technique dérivée de celle de J. Lejeune et coll. [12].

Les examens des chromosomes ont été effectués dans des délais variant entre un et trois mois après l'inoculation du virus.

Résultats. — Les cellules restent constamment diploïdes; lorsqu'on les étudie pendant 17 passages on observe moins de 2 % de métaphases tétraploïdes ou d'entomitoses.



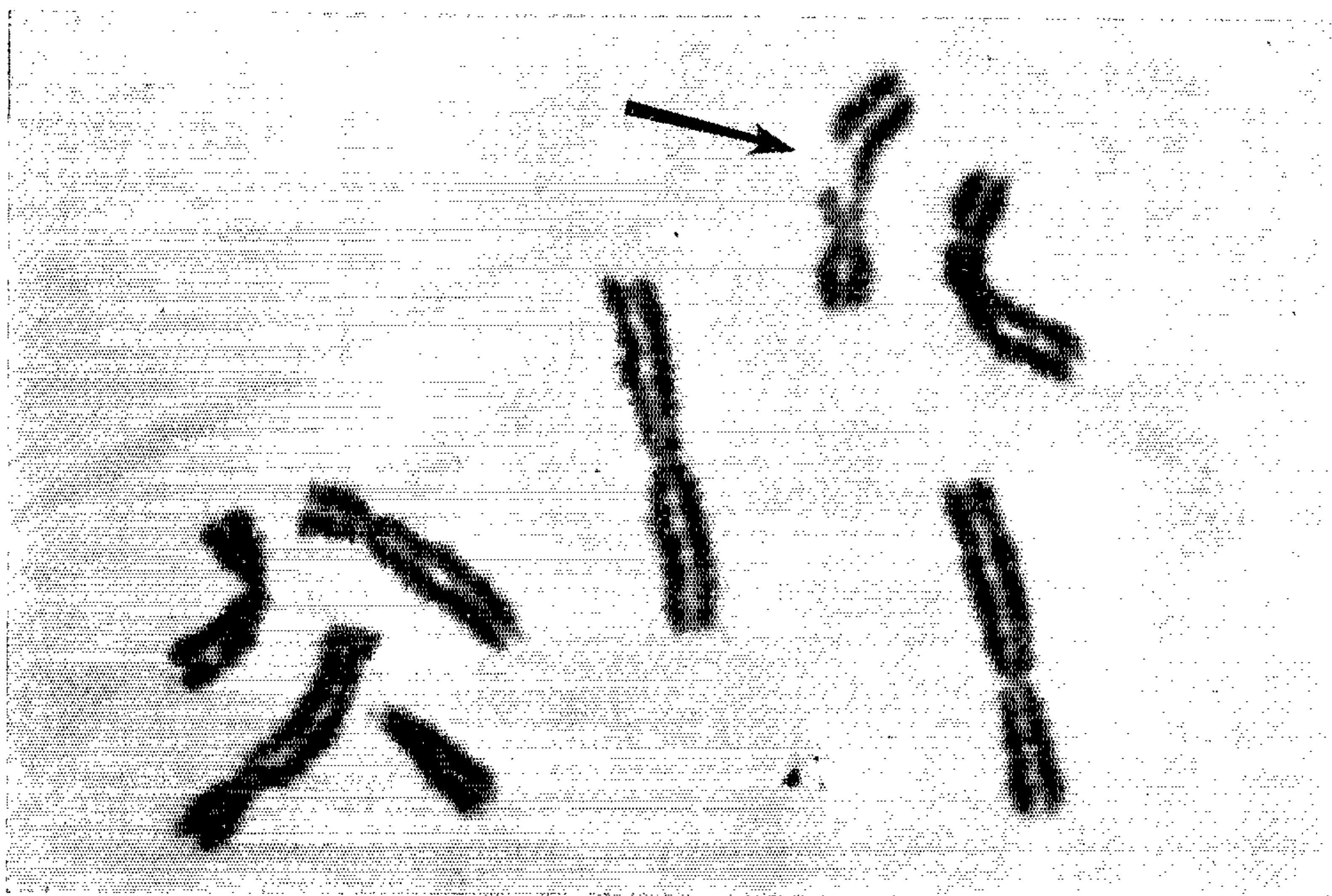


Fig. 1 et 2. — Types de cassures observées dans les métaphases des cellules chroniquement infectées par le virus de la rubéole.

Des cassures nettes (*fig.* 1 et 2) d'une chromatide ou des deux chromatides du même chromosome ont été observées dans 43 % des 180 métaphases analysées des différentes souches cellulaires infectées. Les cassures sont réparties au hasard (*fig.* 3) mais on peut cependant noter une prédominance des cassures sur les chromosomes 2, 4-5 et moyens. Par contre, aucune cassure n'a été observée sur les chromosomes 19-20, 21-22, ni sur le chromosome Y. Une exagération des constrictions secondaires des chromosomes 9 et 16 a été notée et au même niveau une fréquente élongation des chromatides; par contre, nous n'avons jamais fait la même constatation au niveau de la constriction secondaire du chromosome 1.

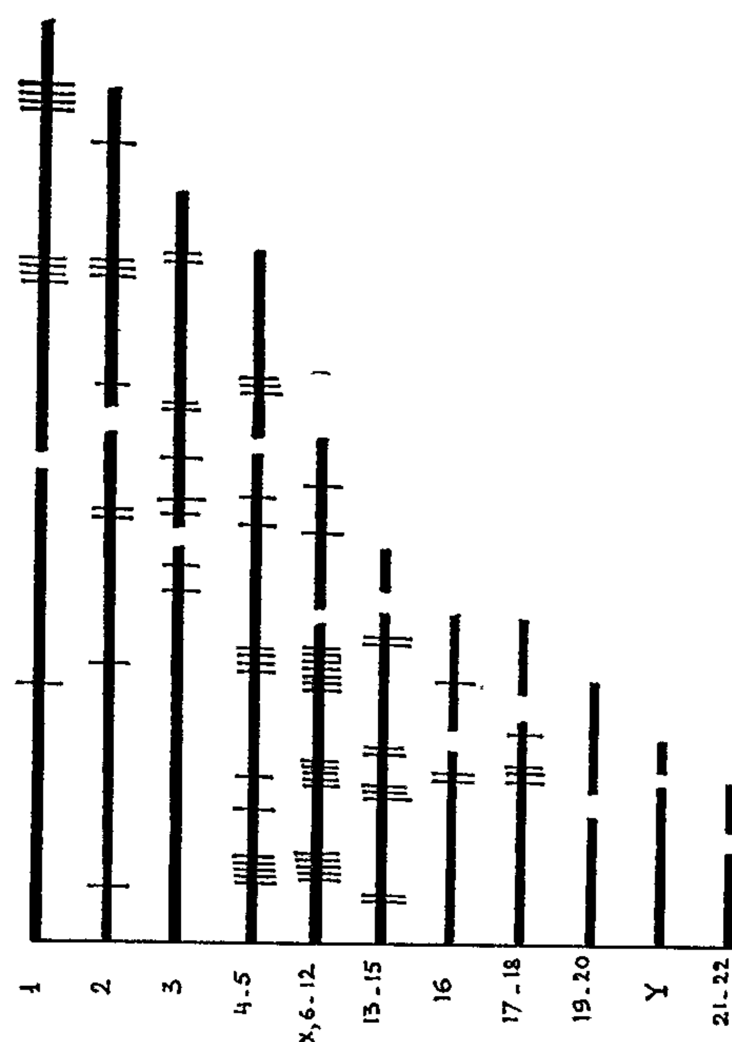


Fig. 3. — Répartition sur l'idiogramme humain des cassures observées dans 180 métaphases de cellules chroniquement infectées par le virus de la rubéole.

Il n'a jamais été observé de chromosomes anormaux, de chromosomes en anneaux, de réarrangement chromosomique et, d'une façon générale, aucune des autres altérations chromosomiques, en dehors des cassures, qui ont été décrites comme résultant de l'action de radiations, d'agents chimiques ([13]) ou de virus cancérigènes ([8]). Les altérations chromosomiques induites *in vitro* par le virus de la rubéole se résument donc à des cassures.

Les souches cellulaires témoins, non infectées, étudiées simultanément, ont montré dans 86 métaphases analysées moins de 10 % de cassures. Ce taux est celui que nous avons retrouvé habituellement dans des souches cellulaires provenant de 14 embryons humains et étudiées avec les mêmes techniques.

A la suite de ces observations, deux questions se posent :

1. Jusqu'ici la persistance d'une multiplication virale associée à des altérations chromosomiques prolongées avait été provoquée dans des souches diploïdes humaines uniquement par des virus cancérigènes. L'évolution des souches cellulaires chroniquement infectées par le virus de la rubéole devra donc être suivie avec attention; en particulier il sera important de savoir si ces cellules vont, comme les cellules diploïdes normales, avoir une évolution finie ou, au contraire, si les altérations chromosomiques ne sont que les premiers aspects d'une transformation plus profonde de ces cellules. Dans les premiers mois de notre observation, rien ne permet d'étayer cette seconde éventualité.

2. L'inhibition des mitoses observée dans certaines souches cellulaires et les altérations chromosomiques que nous venons de décrire représentent-elles les différents aspects du même phénomène ou, au contraire, deux manifestations différentes de l'infection virale ?

Les premières observations que nous avons pu faire ne nous permettent pas encore de répondre avec certitude à ces questions.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) Ces recherches ont été effectuées au Wistar Institute à Philadelphie grâce à l'aide financière de la Kennedy Foundation et des National Institutes of Health (grant nº AI-017-99).

(2) Chargé de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire de la S.E.S.E.P., Château de Longchamp, Paris, 16e. Notre séjour au Wistar Institute a été possible grâce au C. N. R. S. et à la Philippe Foundation.

(3) A. Boué, S. A. Plotkin et J. G. Boué, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 489.

(4) W. W. Nichols, A. Levan, B. Hall et G. Ostergren, *Hereditas*, 48, 1962, p. 367.

(5) P. Aula, *Hereditas*, 49, 1963, p. 451.

(6) B. Hampar et S. A. Ellison, *Nature*, 192, 1961, p. 145.

(7) B. Hampar et S. A. Ellison, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 474.

(8) H. Koprowski, J. Ponten, F. Jensen, R. Ravdin, P. Moorhead et E. Saksela, *J. Cellular Comp. Physiol.*, 59, 1962, p. 281.

(9) H. Shein et J. Enders, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 1164.

(10) H. F. Stich, T. C. Hsu et F. Rapp, *Virology*, 22, 1964, p. 439.

(11) A. Boué et S. A. Plotkin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 255.

(12) J. Lejeune, R. Turpin et M. Gautier, *Rev. Fr. Étud. Clin. Biol.*, 4, 1960, p. 406.

(13) M. M. Cohen, M. W. Shaw et A. P. Craig, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 50, 1963, p. 16.

MÉDECINE. — *Anencéphalie familiale et remaniement de deux chromosomes* 13-15 [1]. Note (*) de MM. **Jean de Grouchy, Henri Edouard Brissaud, Guy Repessé** et **Maurice Lamy**, présentée par M. Robert Debré.

L'étude du caryotype du père de deux anencéphales et d'un enfant polymalformé (*spina-bifida*) a montré la translocation de l'extrémité distale (30 %) d'un 13-15 sur un autre 13-15.

L'observation d'un remaniement chromosomique, une délétion en particulier, ayant le même effet phénotypique qu'une mutation génique connue est un moyen théorique permettant de localiser un locus sur un chromosome.

La présente Note concerne une observation familiale suggérant qu'un locus lié à l'anencéphalie pourrait être situé sur l'extrémité distale des bras longs d'un 13-15.

Observation familiale. — Un couple (le père et la mère sont âgés de 37 ans) a eu trois enfants : 1° un enfant né à terme en 1961; 2° un enfant né peu avant terme en 1962. Tous deux étaient anencéphales et sont décédés quelques heures après la naissance; 3° une fille née en 1964, 15 jours avant terme. Poids de naissance : 1850 g. Elle est porteuse de malformations multiples : microcéphalie (P. C. : 29 cm) (moyenne à la naissance : $34,7 \pm 1$ cm) et malformations faciales (hyporétrognathisme, nez en bec d'oiseau, oreilles implantées bas), *spina-bifida* lombaire, pied bot talus droit. L'enfant est décédée à 48 h de la décompensation brutale d'une cardiopathie congénitale.

Étude cytogénétique. — La mère a un caryotype normal. Le père est porteur d'une anomalie chromosomique caractérisée par la présence d'un 13-15 anormalement long et d'un 13-15 anormalement court, et interprétée comme le résultat de la translocation de l'extrémité distale d'un 13-15 sur un autre 13-15. Le fragment transloqué correspond à 30 % de la longueur totale d'un 13-15 (*fig.* 1-3).

Le père a trois germains sans enfant. Ils vivent à l'étranger et il est impossible de les examiner.

Discussion. — Bien qu'il ait été impossible de connaître le caryotype des enfants, il est raisonnable de lier leurs malformations à l'aberration observée chez le père. On ne peut préciser si ce remaniement concerne deux chromosomes d'une même paire (deux 13 par exemple), ou de deux paires différentes (un 13 et un 14 par exemple). Dans la première éventualité, le père fournit à chaque gamète un chromosome anormal, porteur soit de la délétion, soit de la translocation. Dans la seconde éventualité

il fournit, soit des chromosomes normaux, soit les deux chromosomes remaniés, soit le chromosome porteur de la délétion seul, soit le chromosome transloqué seul, avec une probabilité de 1/4 dans chaque cas.

Aucune anomalie chromosomique n'a encore été rapportée chez des anencéphales ou chez leurs parents. On estime que l'anencéphalie est liée à des facteurs géniques probablement complexes ainsi qu'à des facteurs de milieu [L. S. Penrose (2), J. V. Neel (3), J. Frézal et coll. (4)].

L'association d'un *spina-bifida* (isolé ou avec d'autres malformations) est démontrée aussi bien chez les anencéphales (17 % ont un *spina-bifida*) que dans leurs fratries (4).

Dans la présente observation, on ne connaît pas le caryotype des enfants. Il est néanmoins tentant de penser que les anencéphales ont reçu de leur père le 13-15 porteur de la délétion. Étant donnés : 1° l'association connue entre anencéphalie et *spina-bifida*; 2° le fait qu'il n'y a pas eu d'enfant normal dans la fratrie étudiée, on peut supposer que le remaniement

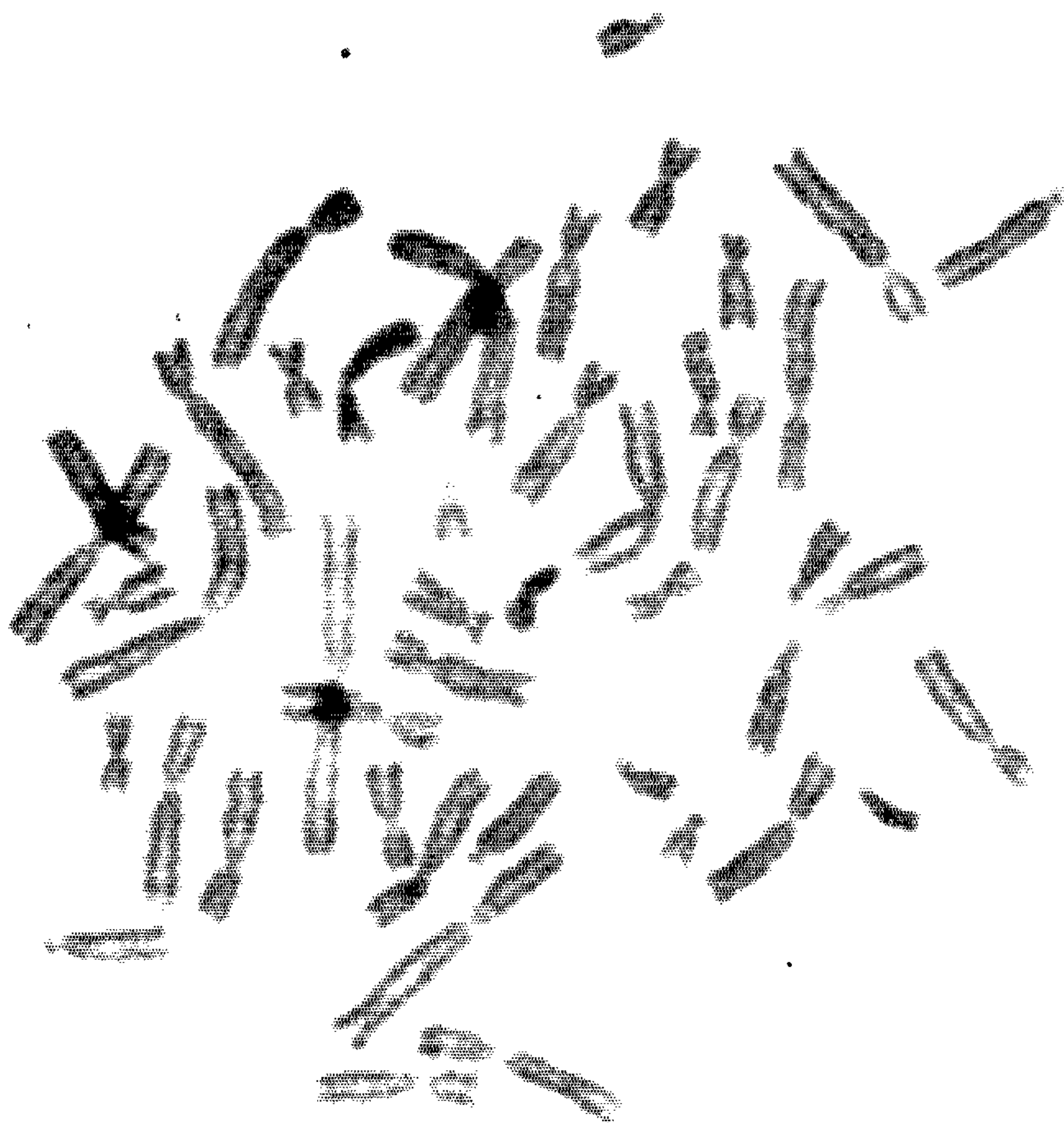


Fig. 1.

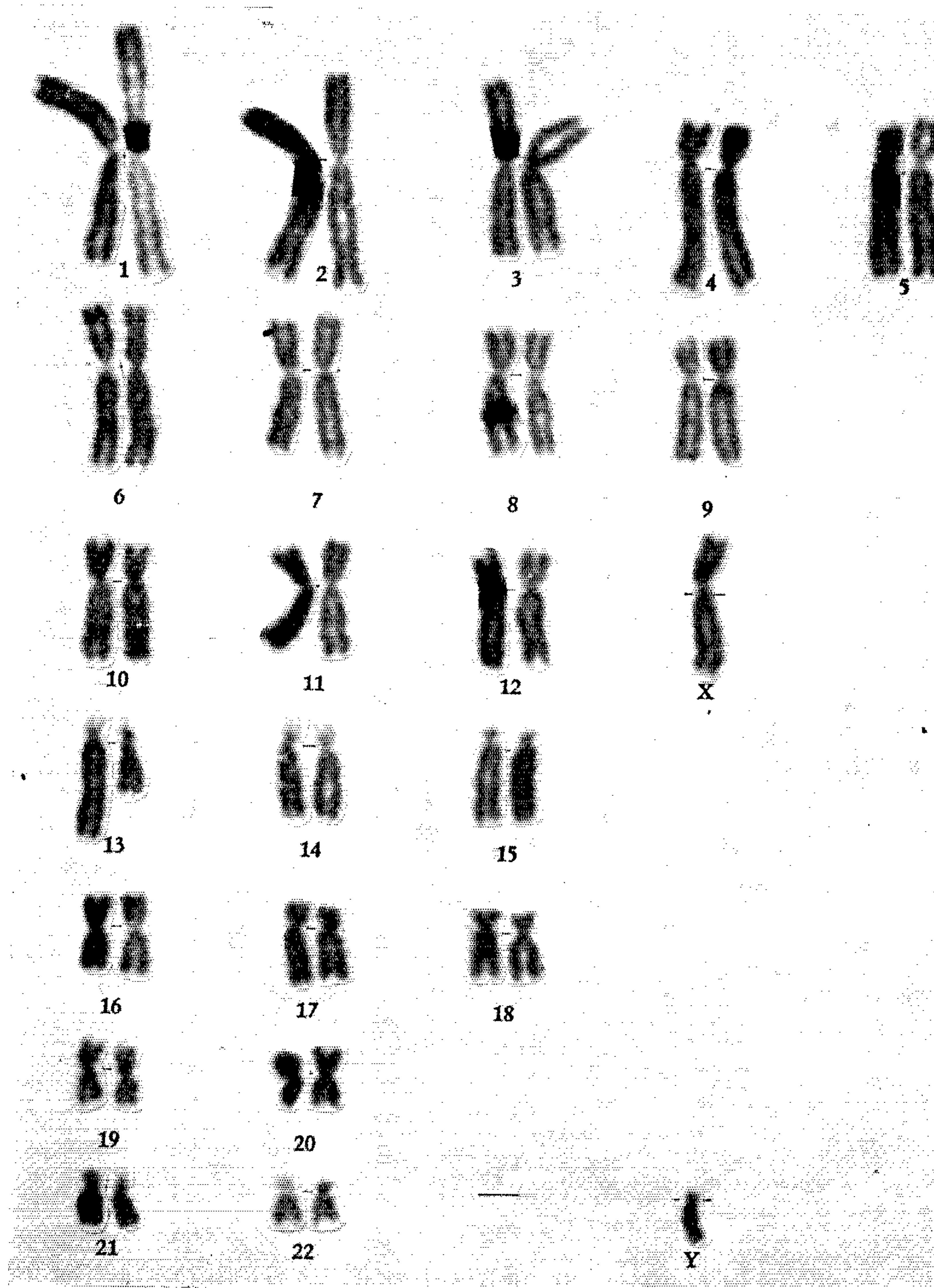


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Chromosomes dispersés et caryotype organisé.
Les deux chromosomes anormaux sont placés en 13.

observé chez le père concerne la même paire chromosomique. Dans cette hypothèse, l'anencéphalie pourrait être liée à la monosomie et le *spina-bifida* à la trisomie pour le fragment transloqué.

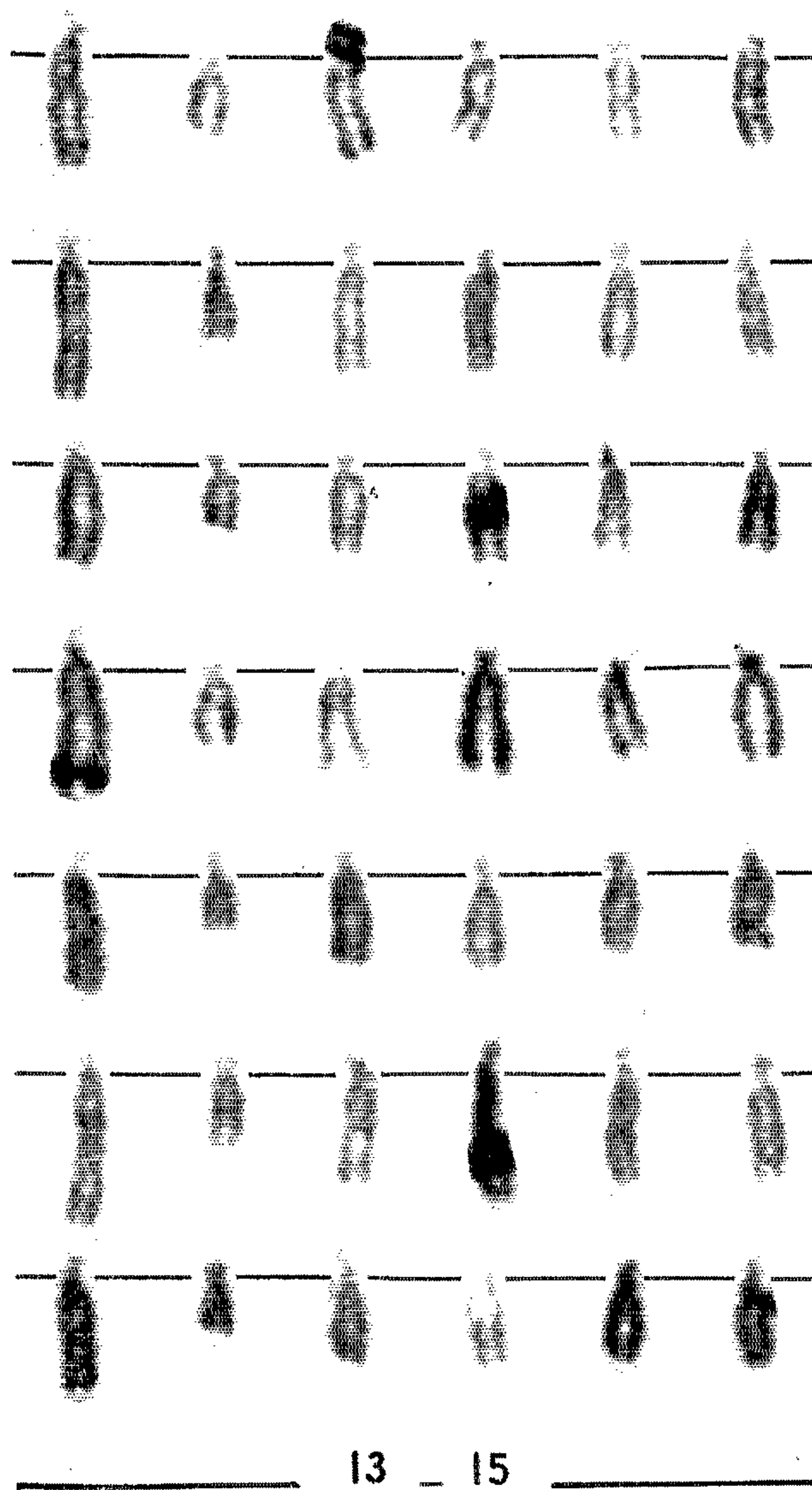


Fig. 3. — Les chromosomes 13-15 obtenus à partir de sept mitoses différentes. Les deux chromosomes anormaux sont les deux premiers à gauche.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) Travail réalisé avec l'aide de l'Institut National d'Hygiène et du National Institute of Health (Grant HD 00320-04). Collaboration technique de Mlles M. Roubin, E. Passage, S. Guerquin de Monsegou.

(2) L. S. Penrose, *Genetics*, 25, 1950, p. 29.

(3) J. V. Neel, *Amer. J. Hum. Genet.*, 10, 1958, p. 398.

(4) J. Frézal, J. Kelley, M. L. Guillemot et M. Lamy, *Amer. J. Hum. Genet.*, 16, 1964 (sous presse).

(Clinique de Génétique médicale de la Faculté de Médecine, Hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres, Paris, 15e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUILLET 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du 1° **Salone europeo della metallurgia**, organisé en collaboration par l'**Associazone italiana di Metallurgia** et l'**Associazioni italiane e straniere lo svolgimento di « Giornate di Studio sui metalli »**, qui aura lieu à Turin du 19 au 30 septembre 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Edmond Sergent** offre en hommage à l'Académie deux Ouvrages intitulés : *l'Armée d'Orient délivrée du paludisme*, préface du Docteur Roux et *Histoire d'un marais algérien*, dont il est l'auteur avec M. **Étienne Sergent**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La naissance de l'automobile et les Centraux*, par Joseph Compagnon (1905).

2° *Botanique et papeterie-Jean-Étienne Guettard* (1715-1786), par Henri Gachet (deux articles).

3° XIXe Congrès de l'Association des pédiatres de langue française : *Physiopathologie de la digestion-absorption intestinale chez l'enfant. Les stéatorrhées par troubles de l'absorption intestinale*, par Maurice Lamy, Jean Frezal, Jean Rey, C. Nezelof, M. Fortier-Beaulieu et J. Jos.

4° Faculté des sciences de Bordeaux : *Recueil des travaux du laboratoire de biologie végétale*, sous la direction de R. David.

5° Commissariat à l'énergie atomique : *Rapport annuel* 1963, *Bilan et perspectives*, juin 1964.

6° Id. Rapport C. E. A. n° R.2337 : *Systèmes différentiels des flux et des concentrations d'un mélange en séparation par une usine étagée*, par Georges-Marie Bouligand (Thèse, Paris).

7° *Mesucora* 63 *Congrès international. Mesure-Contrôle-Régulation-Automatisme* (Tomes 1 et 2).

DÉSIGNATIONS.

M. le **Ministre de l'Industrie** signale qu'il y a lieu de renouveler le **Bureau national scientifique et permanent des Poids et Mesures** et il prie l'Académie de lui présenter douze de ses Membres qui seront nommés pour cinq ans.

Sont désignés à nouveau MM. **Henri Villat**, **Louis de Broglie**, **Albert Caquot**, **Georges Darrieus**, **André Danjon**, **Maurice Roy**, **Jean Wyart**.

Sont présentés à la place des Membres décédés, MM. **Georges Poivilliers**, **Francis Perrin**, **Jean Lecomte**, **Henri Moureu**, **Maurice Ponte**.

La Séance est levée à 16 h.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations conformes d'une variété riemannienne compacte.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, Membre de l'Académie.

Si une variété riemannienne compacte V_n admet une métrique satisfaisant $R = \text{Cte}$, $R^{\alpha\beta}R_{\alpha\beta} = \text{Cte}$ et si son plus grand groupe connexe $C_0(V_n)$ de transformations conformes ne se compose pas uniquement d'isométries, V_n est globalement isométrique à la sphère. Applications.

Soit V_n une variété riemannienne *compacte de dimension* $n \geq 3$, de classe C^∞. Sa métrique peut s'écrire localement

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha, \beta = 1, \ldots, n).$$

Nous désignons par ∇ l'opérateur de dérivation covariante de V_n, par $R_{\alpha\beta}$ son tenseur de Ricci. Soit ξ un champ de vecteurs définissant une transformation infinitésimale conforme de V_n; par abus de notation, nous désignons encore par ξ la 1-forme correspondant au champ de vecteurs par la dualité définie par la métrique. On a

$$(1) \qquad \mathcal{L}(\xi)\, g_{\alpha\beta} \equiv \nabla_\alpha \xi_\beta + \nabla_\beta \xi_\alpha = -\frac{2}{n}\,\delta\xi\, g_{\alpha\beta},$$

où $\mathcal{L}(\xi)$ est l'opérateur de transformation infinitésimale, δ celui de codérivation.

1. J'ai établi en 1954 [1] que pour que la 1-forme ξ définisse une transformation infinitésimale sur la variété compacte V_n, il faut et il suffit qu'elle soit solution de

$$(2) \qquad \Delta\xi + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\,\delta\xi = Q\xi,$$

où $\Delta = d\delta + \delta d$ est le laplacien de G. de Rham et où Q est l'opérateur de Ricci :

$$Q : \ \xi_\alpha \to 2 R_{\alpha\beta}\xi^\beta.$$

Sans nuire à la généralité, on peut supposer V_n *orientable*. Nous désignons par $(\ldots, \ldots)$ le produit scalaire défini en chaque point par la métrique et par $\langle \ldots, \ldots \rangle$ le produit scalaire global obtenu par intégration sur V_n munie de son élément de volume. Pour toute 1-forme α, on a l'inégalité

$$(3) \qquad \left\langle \Delta\alpha + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\,\delta\alpha - Q\alpha,\ \alpha \right\rangle \geq 0,$$

l'égalité n'étant atteinte que si α définit une transformation infinitésimale conforme. Pour une telle transformation infinitésimale ξ, on déduit de (1) et (2)

$$(4) \qquad \Delta\,\delta\xi = \frac{R}{n-1}\,\delta\xi - \frac{n}{2(n-1)}\,\mathcal{L}(\xi)\,R.$$

2. Si ξ définit une transformation infinitésimale conforme, on a pour tout tenseur T covariant d'ordre 2 :

$$(5) \qquad \mathcal{L}(\xi)\,|T|^2 = 2\,(\mathcal{L}(\xi)\,T,\ T) + \frac{4}{n}\,\delta\xi\,|T|^2,$$

où $|T|^2 = (T,\ T)$. Nous prendrons dans la suite pour tenseur T le tenseur

$$(6) \qquad T_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{R}{n}\,g_{\alpha\beta}$$

dont le carré est $R^{\alpha\beta}R_{\alpha\beta} - (R^2/n)$. Un calcul local aisé montre que

$$(7) \qquad \mathcal{L}(\xi)\,T_{\alpha\beta} = \frac{n-2}{n}\left(\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi + \frac{1}{n}\,\Delta\,\delta\xi\,g_{\alpha\beta}\right).$$

3. D'après Yamabe ([2]), il existe sur V_n (pour $n \geq 3$) une métrique conforme à la métrique initiale *et de courbure riemannienne scalaire* R *constante*. C'est cette métrique que nous adoptons désormais; (4) se réduit alors à

$$(4') \qquad \Delta\,\delta\xi = \frac{R}{n-1}\,\delta\xi.$$

J'ai montré ainsi ([1]) que *pour* $R \leq 0$, *le plus grand groupe connexe* $C_0(V_n)$ *de transformations conformes de* V_n *coïncide avec son plus grand groupe connexe d'isométries* $I_0(V_n)$. Obata ([3]) a étendu ce résultat en montrant que sous la même hypothèse ($R = \text{Cte} \leq 0$), le groupe $C(V_n)$ de toutes les transformations conformes ne se compose que d'isométries. Nous supposons dans la suite $R = \text{Cte} > 0$.

Appliquons l'inégalité (3) à la 1-forme $d\,\delta\xi$ déduite d'une transformation infinitésimale conforme ξ. Il vient

$$\left\langle 2\,\frac{n-1}{n}\,\Delta\,d\,\delta\xi - Q\,d\,\delta\xi,\ d\,\delta\xi \right\rangle \geq 0.$$

soit

$$\left\langle 2\,\frac{n-1}{n}\,\Delta\,\Delta\,\delta\xi - \delta Q\,d\,\delta\xi,\ \delta\xi \right\rangle \geq 0.$$

Or

$$\delta Q\,d\,\delta\xi = -\,2\,\nabla_\alpha\,(R^{\alpha\beta}\,\nabla_\beta\,\delta\xi) = -\,2\,R^{\alpha\beta}\,\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi.$$

Il vient ainsi, d'après (4'),

$$\left\langle \frac{R}{n}\,\Delta\,\delta\xi + R^{\alpha\beta}\,\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi,\ d\xi \right\rangle \geq 0$$

ou

$$(8) \qquad \langle T^{\alpha\beta}\,\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi,\ \delta\xi \rangle \geq 0 \qquad (R = \text{Cte.}).$$

4. Supposons la métrique de V_n *telle que* $R = \text{Cte}$, $R^{\alpha\beta}R_{\alpha\beta} = \text{Cte}$ et plaçons-nous dans le cas où $C_0(V_n) \neq I_0(V_n)$; $|T|^2$ étant constant, il résulte de (5) que pour une transformation infinitésimale conforme ξ (avec $\delta\xi \not\equiv 0$), on a

$$(\mathcal{L}(\xi)\,T, T) = -\frac{2}{n}\,\delta\xi\,|T|^2.$$

Or, d'après (7),

$$(\mathcal{L}(\xi)\,T, T) = \frac{n-2}{n}\,T^{\alpha\beta}\,\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi.$$

Ainsi

$$(n-2)\langle T^{\alpha\beta}\,\nabla_\alpha\nabla_\beta\,\delta\xi, \delta\xi\rangle = -2\langle |T|^2\,\delta\xi, \delta\xi\rangle \leq 0.$$

De (8) on déduit $|T|^2(\delta\xi)^2 = 0$ et comme $\delta\xi$ n'est pas identiquement nul, $T_{\alpha\beta} = 0$. La variété V_n est *espace d'Einstein*. D'un théorème de Nagano et Yano ([4]), il résulte que V_n est globalement isométrique à la sphère. Ainsi :

THÉORÈME. — *Soit $V_n (n \geq 3)$ une variété riemannienne compacte munie d'une métrique telle que $R = \text{Cte} > 0$, $R^{\alpha\beta}R_{\alpha\beta} = \text{Cte}$. Si le plus grand groupe connexe $C_0(V_n)$ de transformations conformes de V_n est distinct de son plus grand groupe connexe d'isométries, V_n est globalement isométrique à la sphère.*

On en déduit immédiatement le corollaire suivant, établi par une méthode sensiblement plus compliquée par Goldberg et Kobayashi ([5]).

COROLLAIRE 1. — *Un espace homogène riemannien compact $V_n (n \geq 3)$ tel que $C_0(V_n) \neq I_0(V_n)$ est globalement isométrique à la sphère.*

On a aussi :

COROLLAIRE 2 [Boubakar Ba ([6])]. — *Si sur la variété riemannienne compacte $V_n (n \geq 3)$, de groupe de Poincaré fini, le groupe $C_0(V_n)$ est non compact et opère transitivement, V_n est globalement conforme à la sphère.*

En effet, sous les hypothèses faites, un sous-groupe compact maximal K de $C_0(V_n)$ opère transitivement sur V_n. Substituons à la métrique initiale $g_{\alpha\beta}$ de la variété une métrique conforme $g_{\alpha\beta}$, obtenue en prenant la moyenne des transformées par K de $g_{\alpha\beta}$ au moyen de la mesure de Haar de K. Pour cette nouvelle métrique, V_n est un espace homogène riemannien pour lequel $C_0(V_n)$ ne se compose pas que d'isométries.

5. Reprenons la variété V_n *munie d'une métrique pour laquelle* $R = \text{Cte}$ et supposons que cette variété admette une transformation infinitésimale conforme définie par une 1-forme homologue à zéro ayant pour support V_n

$$\xi = d\varphi, \qquad \delta\xi = \Delta\varphi.$$

De (4') on déduit

$$d\,\delta\xi = \frac{R}{n-1}\,\xi$$

et la 1-forme $d\,\delta\xi$ définit une transformation infinitésimale conforme

$$\nabla_\alpha \nabla_\beta\, \delta\xi = -\frac{1}{n}\Delta\, \delta\xi\, g_{\alpha\beta}.$$

Il résulte de (7) :

$$\mathcal{L}(\xi)\, T_{\alpha\beta} = 0$$

et (5) peut se mettre sous la forme

$$\delta\left(|T|^{\frac{n}{2}}\xi\right) = 0.$$

Par produit scalaire global par φ, il vient

$$\left\langle |T|^{\frac{n}{2}} d\varphi, d\varphi \right\rangle = \left\langle \delta\left(|T|^{\frac{n}{2}} d\varphi\right), \varphi \right\rangle = 0.$$

Ainsi sur V_n, $|T|^{n/2}(d\varphi)^2 = 0$ et, par suite, $T_{\alpha\beta} \equiv 0$. On obtient ainsi :

THÉORÈME. — *Si une variété riemannienne compacte V_n ($n \geqq 3$), dont la métrique est à courbure scalaire constante, admet une transformation infinitésimale conforme définie par une 1-forme homologue à zéro et de support V_n, la variété V_n est globalement isométrique à la sphère.*

Le théorème s'applique en particulier dans le cas où V_n est analytique réelle.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) Pour des démonstrations détaillées, *voir* A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958, p. 124-134.

(2) H. YAMABE, *Osaka Math. J.*, 12, 1960, p. 21-37.

(3) M. OBATA, *Ill. J. Math.*, 6, 1962, p. 292-295.

(4) T. NAGANO et K. YANO, *Ann. Math.*, 69, 1959, p. 451-461.

(5) S. GOLDBERG et S. KOBAYASHI, *Amer. J. Math.*, 84, 1962, p. 170-174; *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 19.

(6) Voir *Thèse*, Paris, 1964 (sous presse).

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Complétion des catégories sous-prélocales.* Note (*) de M. CHARLES EHRESMANN, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Catégories quasi-inductives de superfusées. Solution du « problème universel » du plongement d'une catégorie sous-prélocale régulière vérifiant la condition (P) dans une catégorie sous-locale régulière; cas particuliers : catégories prélocales, groupoïdes sous-prélocaux.

Cette Note fait suite à ([1]) dont la terminologie et les notations sont utilisées. Une catégorie ordonnée $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ est dite sous-prélocale (resp. prélocale, resp. sous-locale, resp. locale) si $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ est une catégorie sous-préinductive (resp. préinductive, resp. sous-inductive, resp. inductive) ([3]) et si $(\mathcal{C}, <)$ est une classe sous-prélocale ([6]).

1. SUPERFUSÉES. — Soit $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ une catégorie ordonnée régulière telle que $(\mathcal{C}^\cdot_\gamma, <)$ soit un groupoïde ordonné semi-régulier ([1]).

DÉFINITION. — On appellera *superfusée de* $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ un triplet $(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F})$ vérifiant les conditions suivantes :

1° $\mathcal{F} = (\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B})$ est une fusée stricte régulière ([1]) de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$;

2° $\mathcal{B}_1$ (resp. $\mathcal{B}'_1$) est une sous-catégorie pleine de $\mathcal{B}$ (resp. $\mathcal{B}'$), saturée par induction dans $(\mathcal{B}, <)$ [resp. $(\mathcal{B}', <)$];

3° Pour tout $e \in \alpha(\mathcal{B}_1)$ [resp. $e' \in \alpha(\mathcal{B}'_1)$], il existe $f \in \mathcal{B}'_1.\mathrm{F}.\mathcal{B}_1$ tel que $\alpha(f) < e$ [resp. $\beta(f) < e'$].

Cette définition entraîne que $\mathrm{F}_1 = \mathcal{B}'_1.\mathrm{F}.\mathcal{B}_1$ est une sous-classe de F, saturée par induction dans $(\mathrm{F}, <)$, et que $\mathrm{F}_1 = \mathcal{B}'_1\mathrm{F}\mathcal{B}_1$.

Cas particulier. — Supposons que les conditions

$$f \in \mathcal{C}, \quad f' < f \quad \text{et} \quad \alpha(f') = \alpha(f) \quad [\text{resp. } \beta(f') = \beta(f)]$$

entraînent $f = f'$ [ce qui est vérifié par exemple si $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ est un groupoïde fonctoriellement ordonné ([2])]. $(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F})$ est une superfusée de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ si, et seulement si, $\mathcal{F}$ et $\mathcal{F}_1 = (\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}'_1.\mathrm{F}.\mathcal{B}_1, \mathcal{B}_1)$ sont des fusées strictes régulières de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ et si $\mathcal{F}_1 < \mathcal{F}$ dans $(\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\cdot, <), <)$.

Soit $\mathcal{J}(\mathcal{C}^\cdot, <)$ la classe des superfusées de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$. Nous munirons $\mathcal{J}(\mathcal{C}^\cdot, <)$ de la loi de composition :

$$(\mathcal{B}''_1, \overline{\mathcal{B}}'_1, \mathcal{F}').(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F}) = (\mathcal{B}''_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F}'.\mathcal{F})$$

si, et seulement si, $\overline{\mathcal{B}}'_1 = \mathcal{B}'_1$ et si le composé $\mathcal{F}'.\mathcal{F}$ est défini dans la catégorie $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\cdot, <)^\cdot$ ([1]).

THÉORÈME. — $(\mathcal{J}(\mathcal{C}^\cdot, <)^\cdot, <)$ *est une catégorie quasi-inductive régulière, la relation d'ordre étant définie par*

$$(\overline{\mathcal{B}}'_1, \overline{\mathcal{B}}_1, \mathcal{F}') < (\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F})$$

si, et seulement si, $\mathcal{F}' = \mathcal{F}$ *et si* $\overline{\mathcal{B}}_1$ (resp. $\overline{\mathcal{B}}'_1$) *est une sous-catégorie pleine de* $\mathcal{B}_1$ (*resp.* $\mathcal{B}'_1$) *saturée par induction dans* $(\mathcal{B}_1, <)$ [*resp.* $(\mathcal{B}'_1, <)$].

2. Catégories vérifiant la condition (P).

Définition. — On dira qu'une catégorie ordonnée régulière $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ *vérifie la condition* (P) si $(\mathcal{C}^{\bullet}_{\gamma}, <)$ est un groupoïde ordonné semi-régulier et si les conditions

$$f \in \mathcal{C} \quad \text{et} \quad \alpha(f) = \bigcup^{e} \mathrm{E} \quad \left[\text{resp. } \beta(f) = \bigcup^{e} \mathrm{E}\right], \qquad \text{où } \mathrm{E} \subset \mathcal{C}^{\bullet}_{0},$$

entraînent $f = \bigcup^{f} f\mathrm{E}$ $\left[\text{resp. } f = \bigcup^{f} \mathrm{E}f\right]$.

Soit $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ une catégorie ordonnée régulière telle que $(\mathcal{C}^{\bullet}_{\gamma}, <)$ soit un groupoïde ordonné semi-régulier. Si l'une des conditions suivantes est vérifiée, $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ vérifie la condition (P) :

1° Si $f \in \mathcal{C}$, $f' \in \mathcal{C}$, $f < f'$ et $\alpha(f) = \alpha(f')$ [resp. $\beta(f) = \beta(f')$], on a $f = f'$;

2° $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ est sous-prélocale. Si $e \in \mathcal{C}^{\bullet}_{0}$, $e' \in \mathcal{C}^{\bullet}_{0}$, $e' < e$ et $e' \neq e$, il existe $e'' \in \mathcal{C}^{\bullet}_{0}$ tel que $e'' \neq 0$, $e'' < e$ et $e' \cap e'' = 0$.

Nous supposons désormais que $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ *est une catégorie sous-prélocale régulière vérifiant la condition* (P).

Si H est une sous-classe de $\mathcal{C}$ et K une partie de H, nous désignerons par $(\overline{\mathrm{K}})_{\mathrm{H}}$ la classe des $h \in \mathrm{H}$ tels que h soit un sous-agrégat d'une partie de K.

Définition. — On appellera (P)-*superfusée de* $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ une superfusée $(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F})$ de $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ vérifiant la condition :

4° Soit $\mathcal{F} = (\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B})$; on a

$$\alpha(\mathcal{B}_1) = (\overline{\alpha(\mathrm{F}_1)})_{\alpha(\mathrm{F})} \quad \text{et} \quad \alpha(\mathcal{B}'_1) = (\overline{\beta(\mathrm{F}_1)})_{\beta(\mathrm{F})}, \qquad \text{où } \mathrm{F}_1 = \mathcal{B}'_1 . \mathrm{F} . \mathcal{B}_1.$$

Soit $\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ la sous-classe de $\mathcal{J}(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ formée des (P)-superfusées de $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$.

Proposition. — *L'application* $\tau : (\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, \mathcal{F}) \to (\mathcal{B}'_1 . \mathrm{F} . \mathcal{B}_1, \mathcal{F})$ *est une bijection de* $\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ *sur la classe des couples* $(\mathrm{F}_1, \mathcal{F})$ *vérifiant les conditions suivantes :*

1° $\mathcal{F} = (\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B})$ *est une fusée stricte régulière de* $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$;

2° F_1 *est une partie de* F *saturée par induction dans* $(\mathrm{F}, <)$ *et* $(\overline{\mathrm{F}_1})_{\mathrm{F}} = \mathrm{F}_1$;

3° *On a* $\beta(\mathrm{F}_1) . \mathcal{B}' . \mathrm{F}_1 = \mathrm{F}_1 = \mathrm{F}_1 . \mathcal{B} . \alpha(\mathrm{F}_1)$.

Si $f \in \mathcal{C}$, le triplet $(\beta(f)^{>}, f^{>}, \alpha(f)^{>})$, où $f^{>}$ désigne la classe des minorants de f dans $(\mathcal{C}, <)$, est une fusée stricte régulière, que nous représenterons par $c(f)$. Soit $\mathcal{J}''(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ la sous-classe de $\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ formée des (P)-superfusées de $(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ de la forme $(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, c(f))$, où $f \in \mathcal{C}$.

Proposition. — $\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$ [*resp.* $\mathcal{J}''(\mathcal{C}^{\bullet}, <)$] *définit une sous-catégorie ordonnée* (*resp. saturée par induction*) *de* $(\mathcal{J}(\mathcal{C}^{\bullet}, <)^{\bullet}, <)$. *De plus,*

$(\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}, <)$ *est une catégorie quasi-inductive régulière et* $(\mathcal{J}''(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}, <)$ *est une catégorie sous-inductive régulière* ([3]).

Soit $\overline{\mathcal{J}}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ la classe des couples (F, f) tels que $f \in \mathcal{C}$ et $(F, c(f)) \in \tau(\mathcal{J}'(\mathcal{C}^{\cdot}, <))$.

Proposition. — $\overline{\mathcal{J}}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ *est la classe des couples* (F, f) *tels que* $f \in \mathcal{C}$ *et que* F *soit une partie de* $\mathcal{C}$ *saturée par induction, majorée par* f *et contenant* $\bigcup^{f}$ C, *pour toute partie* C *de* F *telle que* $\bigcup^{f}$ *existe.*

Nous désignerons par $(\overline{\mathcal{J}}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$ la catégorie sous-inductive régulière isomorphe à $(\mathcal{J}''(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}, <)$ par l'isomorphisme

$$(\mathcal{B}'_1, \mathcal{B}_1, c(f)) \rightarrow (\mathcal{B}'_1 . f^{>} . \mathcal{B}_1, f).$$

Sa loi de composition est donc définie par

$$(F', f') \bullet (F, f) = ((\overline{F'.F})_{g^{>}}, g), \qquad \text{où } g = f'.f,$$

si, et seulement si,

$$\alpha(f') = \beta(f) = e \qquad \text{et} \qquad (\overline{\alpha(F')})_{e^{>}} = (\overline{\beta(F)})_{e^{>}},$$

et sa relation d'ordre par $(F', f') < (F, f)$ si, et seulement si, $f' = f$ et $F' \subset F$.

Théorème. — $(\overline{\mathcal{J}}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$ *admet une catégorie sous-inductive régulière quotient* ([4]), $(J(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$, *relativement à la relation d'équivalence* ν *définie par :*

$(F, f) \sim (F', f')$ *si, et seulement si,* $F = F'$ *et s'il existe* $\hat{f} \in \mathcal{C}$ *tel que* $F < \hat{f}$, $\hat{f} < f$ *et* $\hat{f} < f'$;

$(J(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$ *est une catégorie sous-locale et l'application* $p : f \rightarrow \{(f^{>}, f)\}$ *identifie* $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ *à une sous-catégorie régulière de* $(J(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$.

Corollaire. — *Si* $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ *est une catégorie prélocale,* $(J(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$ *est une catégorie locale.*

3. Théorèmes de complétion.

Définition. — Soient $(S^{\cdot}, <)$ et $(\hat{S}^{\cdot}, <)$ deux catégories sous-préinductives. On dira que $\Phi = ((\hat{S}^{\cdot}, <), \Phi, (S^{\cdot}, <))$ est un *foncteur inductif* si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° Φ est un foncteur quasi-inductif (c'est-à-dire $\mathcal{J}^{\cup}$-structuré [(1), (2)];

2° Si $f_i \in S$, $f \in S$ et $f_i < f$, où $i = 1, 2$, on a

$$\Phi(f_1 \cap f_2) = \Phi(f_1) \cap \Phi(f_2).$$

Soit $\overline{\mathcal{J}}^{sp}$ (resp. $\overline{\mathcal{J}}^{p}$) la sous-catégorie de la catégorie des foncteurs $\mathcal{J}^{\cup}$-structurés (2) formée des foncteurs inductifs $((\hat{S}^{\cdot}, <), \Phi, (S^{\cdot}, <))$ tels que $(\hat{S}^{\cdot}, <)$ et $(S^{\cdot}, <)$ soient des catégories sous-prélocales (resp. prélocales) régulières vérifiant la condition (P). Soit $\overline{\mathcal{J}}^{s}$ (resp. $\overline{\mathcal{J}}$) la sous-

catégorie pleine de $\overline{\mathcal{J}}^{sp}$(resp. $\overline{\mathcal{J}}^{p}$) ayant pour objets les catégories sous-locales (resp. locales) régulières vérifiant la condition (P).

Théorème de complétion. — *$\overline{\mathcal{J}}^{sp}$ est une catégorie à $\mathcal{J}^{s}$-projections admettant pour application $(\mathcal{J}^{s}, \overline{\mathcal{J}}^{sp})$-projection naturalisée* [(²), (⁵)] *l'application* π *telle que, pour tout* $(\mathcal{C}^{\cdot}, <) \in \overline{\mathcal{J}}^{sp}_{0}$

$$\pi(\mathcal{C}^{\cdot}, <) = ((\mathrm{J}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <), p, (\mathcal{C}^{\cdot}, <)).$$

$\overline{\mathcal{J}}^{p}$ est une catégorie à $\mathcal{J}$-projections, admettant pour application $(\mathcal{J}, \overline{\mathcal{J}}^{p})$-projection naturalisée la restriction de π à $\overline{\mathcal{J}}^{p}_{0}$.

Il résulte de ce théorème que, si $(\mathcal{C}^{\cdot}, <) \in \mathcal{J}^{s}_{0}$, alors $\pi(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ est un isomorphisme.

4. Cas particuliers. — Supposons de plus $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ *prélocale*. Si M est une partie de $\mathcal{C}$, soit $\overline{\mathrm{M}}$ la classe des agrégats des parties de M [on a $\overline{\mathrm{M}} = (\overline{\mathrm{M}})_{e}$]. Soit $\check{\mathcal{C}}$ la classe des parties F de $\mathcal{C}$ saturées par induction, majorées et $\cup$-saturées (⁶) dans $(\mathcal{C}, <)$. Munissons $\check{\mathcal{C}}$ de la loi de composition définie par

$$(\mathrm{F}', \mathrm{F}) \to \mathrm{F}' \bullet \mathrm{F} = \overline{\mathrm{F}'.\mathrm{F}} \quad \text{si, et seulement si,} \quad \overline{\alpha(\mathrm{F}')} = \overline{\beta(\mathrm{F})},$$

et de la relation d'ordre

$$\mathrm{F}' < \mathrm{F} \quad \text{si, et seulement si,} \quad \mathrm{F}' \subset \mathrm{F}.$$

L'application $\mathrm{F} \to (\mathrm{F}, f) \bmod \nu$, où $\mathrm{F} < f$, définit un isomorphisme de $(\check{\mathcal{C}}^{\bullet}, <)$ sur $(\mathrm{J}(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\bullet}, <)$. Par suite :

Théorème. — *Si $(\mathcal{C}^{\cdot}, <) \in \mathcal{J}^{p}_{0}$, alors $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ admet la catégorie locale $(\check{\mathcal{C}}^{\bullet}, <)$ pour $(\mathcal{J}, \overline{\mathcal{J}}^{p})$-projection. De plus, la catégorie inductive $(\bar{\mathcal{C}}^{\perp}, <)$ de* (¹) *admet $(\check{\mathcal{C}}^{\bullet}, <)$ pour catégorie inductive quotient.*

Soit $\mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{sp})$ [resp. $\mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{p})$] la sous-catégorie pleine de $\overline{\mathcal{J}}^{sp}$(resp. $\overline{\mathcal{J}}^{p}$) ayant pour objets les groupoïdes sous-prélocaux (resp. prélocaux). Soit $\mathcal{G}(\mathcal{J}) = \mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{p}) \cap \mathcal{J}$ et $\mathcal{G}(\mathcal{J}^{s}) = \mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{sp}) \cap \mathcal{J}^{s}$. Du théorème de complétion on déduit :

Théorème. — *$\mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{sp})$ est une catégorie à $\mathcal{G}(\mathcal{J}^{s})$-projections. $\mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{p})$ est une catégorie à $\mathcal{G}(\mathcal{J})$-projections, une $(\mathcal{G}(\mathcal{J}), \mathcal{G}(\overline{\mathcal{J}}^{p}))$-projection de $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ étant $(\check{\mathcal{C}}^{\bullet}, <)$.*

La deuxième partie de ce théorème a été démontrée dans [(⁴), (⁶)].

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(¹) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4110.
(²) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1963, p. 349-426.
(³) *Fund. Math.*, 54, 1964, p. 211-228.
(⁴) *Comm. Math. Helv.*, 1963, p. 219-283.
(⁵) *Catégories et structures*, cours multigraphié, Paris, 1964; *Cahiers Sém. Topologie* (Ehresmann), 6, Paris, 1964.
(⁶) *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 1-60.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie*, *Paris*, 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une propriété caractéristique des variétés kählériennes à courbure holomorphe constante.* Note (*) de Mlle **Édith Kosmanek**, présentée par M. Jean Leray.

1. Notations et terminologie. — On désigne par V une variété kählérienne de dimension $2n$ et par $T(V)=\bigcup_{p\in V} T_p(V)$ le fibré de ses vecteurs. Soit J le tenseur qui définit la structure presque-complexe sous-jacente et soit $\langle , \rangle$ le produit scalaire de la structure riemannienne sous-jacente. On sait qu'à cette dernière structure est associée une loi de dérivation covariante canonique D dans T(V); elle induit le tenseur de courbure R. La courbure sectionnelle de V dans une direction de plan tangent engendré par deux vecteurs linéairement indépendants u et v est par définition le réel :

$$\rho(u, v)=\frac{\langle R(u, v)v, u\rangle}{\langle u, u\rangle\langle v, v\rangle-\langle u, v\rangle^2}.$$

Un plan tangent à V est dit *holomorphe* s'il est stable par J. La courbure sectionnelle dans une direction de plan holomorphe P est dite *courbure holomorphe relative à* P. Soit une base orthonormée de $T_p(V)$ de la forme e_1, $Je_1=e_{1*}$, …, e_n, $Je_n=e_{n*}$; rappelons alors les notations classiques :

$$R_{ijkh}=\langle R(e_i, e_j)e_k, e_h\rangle, \qquad \rho_{ij}=\rho(e_i, e_j)=-R_{ijij}.$$

Les géodésiques de V sont supposées paramétrées par leur arc; si $\gamma=\{\gamma(t)\}$ est une géodésique, on note $\gamma'(t)\in T_{\gamma(t)}(V)$ son vecteur tangent en $\gamma(t)$ et l'on a $\langle\gamma'(t), \gamma'(t)\rangle=1$ pour tout t. Une propriété caractéristique des géodésiques est $D_{\gamma'}\gamma'=0$.

2. La propriété (CJ). — On sait [(3), p. 209] que le tenseur de courbure d'une variété kählérienne à courbure holomorphe constante H est tel que ses seuls coefficients non nuls soient les suivants :

$$(1)\quad \begin{cases} (a) & \rho_{ii^*}=H \quad \text{pour tout } i\in(1, \ldots, n);\\ (b) & \rho_{ij}=\rho_{ij^*}=\dfrac{H}{4} \quad \text{pour tout } i\neq j,\\ (c) & R_{ii^*jj^*}=-\dfrac{H}{2} \quad \text{pour tout } i\neq j; \end{cases}$$

l'égalité (c) résultant de la relation [(1), p. 159] :

$$(2)\qquad R_{ii^*jj^*}=-\rho_{ij}-\rho_{ij^*}.$$

On peut normer la structure riemannienne de sorte que H = 1 (resp. 0, —1) suivant que H > 0 (resp. H = 0, H < 0). Soit ψ un champ de Jacobi le long d'une géodésique γ tel que $\psi(0)=0$ et $(D_\gamma, \psi)(0)=J\gamma'(0)$. On choisit en le point $\gamma(0)$ une base orthonormée $\{e_i, e_{i^*}\}_{i=1,\ldots,n}$ de $T_{\gamma(0)}(V)$ telle

que $\gamma'(0) = e_1$. On transporte parallèlement cette base le long de γ de façon à obtenir $2n$ champs de vecteurs parallèles P_i et P_{i^*} pour $i \in (1, \ldots, n)$. Soient alors les $2n$ fonctions f_i et f_{i^*} telles que

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^{n} f_i(t)\, P_i(t) + \sum_{i=1}^{n} f_{i^*}(t)\, P_{i^*}(t).$$

Le champ ψ étant de Jacobi, ces fonctions satisfont aux équations différentielles [([6]), p. 77] :

$$(3) \qquad f_i''(t) + \sum_{j=1}^{n} \langle R(P_1, P_j)\, P_1, P_i \rangle (t)\, f_j(t) + \sum_{j=1}^{n} \langle R(P_1, P_{j^*})\, P_1, P_i \rangle (t)\, f_{j^*}(t) = 0$$

pour tout $i \in (1, \ldots, n, 1^*, \ldots, n^*)$.

Les conditions initiales imposées à ψ se traduisent par les égalités

$$(4) \quad f_i(0) = 0, \quad \text{et} \quad f_i'(0) = 0 \quad \text{pour tout } i \in (1, \ldots, n, 1^*, \ldots, n^*) \quad \text{sauf} \quad f_{1^*}'(0) = 1.$$

Substituant les valeurs de (1) dans (3) et tenant compte de (4), la solution du système différentiel est

$$f_i(0) = 0 \quad \text{pour tout } i \in (1, \ldots, n, 2^*, \ldots, n^*),$$
$$f_{1^*}(t) = \sin t \quad (\text{resp. } t, \operatorname{sh} t) \quad \text{suivant que} \quad H = 1 \quad (\text{resp. } H = 0, H = -1).$$

Le champ de Jacobi est donc de la forme $\psi(t) = (\sin t)\, J\gamma'(t)$ [resp. $t\, J\gamma'(t)$, $(\operatorname{sh} t)\, J\gamma'(t)$]. Ainsi tout champ de Jacobi ψ de V le long d'une géodésique γ tel que $\psi(0) = 0$ et $(D_{\gamma'}\psi)(0) = J\gamma'(0)$ est proportionnel au champ $J\gamma'$; *on note* (CJ) *cette propriété de* V.

3. Le résultat. — Le but de cette Note est de prouver la réciproque, i. e. si une variété kählérienne jouit de la propriété (CJ), elle est à courbure holomorphe constante; d'où le

Théorème. — *La propriété* (CJ) *est caractéristique des variétés kählériennes à courbure holomorphe constante.*

4. Preuve. — L'équation d'un champ de Jacobi ψ le long d'une géodésique γ s'écrit aussi : $D^2_{\gamma'}\psi = R(\gamma', \psi)\gamma'$.

Choisissons ψ tel que (CJ) soit vérifié, donc $\psi = f J\gamma'$ où f désigne une fonction réelle à valeurs réelles. Vu la commutation de D avec J [([5]), p. 46], et vu la caractérisation des géodésiques, l'équation devient :

$$f'' J\gamma' = f R(\gamma', J\gamma')\gamma'.$$

Donc si $f(t)$ n'est pas nul, le vecteur $R(\gamma'(t), J\gamma'(t))\gamma'(t)$ est proportionnel au vecteur $J\gamma'(t)$. Mais par tout point $\gamma(t)$ de toute géodésique γ, il passe un champ de Jacobi vérifiant (CJ), non nul en $\gamma(t)$ parce que les points d'annulation d'un champ de Jacobi sont isolés. Alors, tout vecteur unitaire étant tangent à une géodésique, on a finalement

$$(5) \qquad \langle R(x, Jx)\, x, z \rangle = 0 \quad \text{pour tout } x, z \in T(V) \quad \text{tels que} \quad \langle Jx, z \rangle = 0,$$

donc en particulier :

(6) $$R_{ii^*ij} = 0 \quad \text{pour tout } i, j \in (1, \ldots, n, 1^*, \ldots, n^*) \quad \text{avec} \quad j \neq i^*.$$

Par ailleurs, (5) étant vrai pour tout $x \in T(V)$, on a aussi

$$\langle R(x+ty, J(x+ty))(x+ty), z \rangle = 0 \quad \text{pour tout } x, y, z \in T(V) \text{ et tout } t \in R,$$
$$\text{tels que} \quad \langle J(x+ty), z \rangle = 0.$$

Le développement est :

(7) $$\begin{aligned} & t^3 \langle R(y, Jy)y, z \rangle \\ & + t^2(\langle R(x, Jy)y, z \rangle + \langle R(y, Jx)y, z \rangle + \langle R(y, Jy)x, z \rangle \\ & + t(\langle R(y, Jx)x, z \rangle + \langle R(x, Jy)x, z \rangle + \langle R(x, Jx)y, z \rangle) \\ & \qquad + \langle R(x, Jx)x, z \rangle = 0. \end{aligned}$$

Faisons $x = e_i$, $y = e_j$ et $z = te_{i^*} - e_{j^*}$; on vérifie que $\langle z, J(x+ty) \rangle = 0$ pour tout t. Substituant ces valeurs dans (7) et tenant compte de (6) ainsi que des propriétés classiques du tenseur de courbures suivantes :

(8) $$(a) \quad R_{ijkh} = -R_{jikh}, \qquad (b) \quad R_{ijkh} = R_{khij}, \qquad (c) \quad R_{ijkh} = R_{i^*j^*kh},$$

l'égalité (c) étant propre au cas kählérien, il vient

$$t^4 R_{jj^*ji^*} + t^3(-2\rho_{ij^*} + R_{jj^*ii^*} + \rho_{jj^*}) + t(2\rho_{ji^*} - R_{ii^*jj^*} - \rho_{ii^*}) + R_{ii^*ij^*} = 0.$$

Cette équation étant une identité en t, tous les coefficients sont nuls. Tenant compte de (8), il vient les relations

(9) $$\rho_{ii^*} = 2\rho_{ij^*} - R_{ii^*jj^*} \quad \text{pour tout } i, j \in (1, \ldots, n, 1^*, \ldots, n^*),$$

(10) $$\rho_{ii^*} = \rho_{jj^*}.$$

Avec la relation (2), (9) devient

$$\rho_{ii^*} = 3\rho_{ij^*} + \rho_{ij},$$

et substituant j^* à j :

$$\rho_{ii^*} = 3\rho_{ij} + \rho_{ij^*},$$

d'où les relations

$$\rho_{ij} = \rho_{ij^*} \quad \text{et} \quad \rho_{ii^*} = 4\rho_{ij}.$$

La relation (9) exprime que la courbure holomorphe relative à tout plan holomorphe sous-tendu par des vecteurs de la base $\{e_i, e_{i^*}\}_{i=1,\ldots,n}$ de $T_p(V)$ est *une constante* H; récapitulons alors ainsi :

(11) $$\rho_{ii^*} = H, \qquad \rho_{ij} = \rho_{ij^*} = \frac{H}{4}, \qquad R_{ii^*jj^*} = -\frac{H}{2},$$

Calculons alors la courbure holomorphe relative à un plan holomorphe quelconque sous-tendu par les vecteurs

$$u = \sum_{i=1}^{n} a_i e_i + \sum_{i=1}^{n} a_{i^*} e_{i^*} \quad \text{et} \quad Ju = \sum_{i=1}^{n} a_i e_{i^*} - \sum_{i=1}^{n} a_{i^*} e_i$$

soit

$$\rho(u, Ju) = -\frac{\langle R(u, Ju)\, u, Ju\rangle}{\langle u, u\rangle^2} = \frac{A}{\langle u, u\rangle^2}.$$

Un calcul assez long donne, tenant compte des relations (5), (8) et (11) :

$$A = H\left(\sum_{i=1}^{n} a_i^2 + \sum_{i=1}^{n} a_{i^*}^2\right)^2, \qquad \text{donc} \quad \rho(u, Ju) = H \quad \text{pour tout } u \in T_p(V).$$

Grâce à (3) (th. 6.1.2), on a en fait :

$$\rho(u, Ju) = H \quad \text{pour tout } u \in T(V), \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

5. Une application.

Corollaire. — *Si une variété kählérienne* V *vérifie* (CJ) *et si elle est complète et simplement connexe, alors elle est isométrique soit à l'espace projectif complexe* $P_n(C)$, *soit à l'espace euclidien* R^{2n}, *soit à l'espace hyperbolique hermitien* $SU(n, 1)/U(n)$. *Si en outre on la suppose compacte, elle est isométrique à* $P_n(C)$.

Puisque V vérifie (CJ), elle est à courbure holomorphe constante; alors puisque V est complète et simplement connexe et suivant que H est positif, nul ou négatif, on obtient respectivement les isométries ci-dessus décrites d'après (4), p. 54. Si V est en outre supposée compacte, elle ne peut être isométrique ni à R^{2n} évidemment, ni à $SU(n, 1)/U(n)$ parce que $H < 0$ implique que toutes les courbures sectionnelles sont négatives [(3), th. 6.4.1], et qu'une variété complète simplement connexe à courbure négative est homéomorphe à un espace euclidien [(2), p. 348]. La variété est donc isométrique à $P_n(C)$.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. Berger, *Ann. Sc. Norm. Pisa*, 14, 1960, p. 151-159.
(2) E. Cartan, *Leçons sur la géométrie des espaces de Riemann*, Paris, 1951.
(3) S. C. Goldberg, *Curvature and homology*.
(4) N. Hawley, *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 53-56.
(5) J. L. Koszul, *Variétés kählériennes*, Sao Paulo, 1957.
(6) J. Milnor, *Ann. Math. Studies*, 51.

(1, *rue de Flandre, Strasbourg.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur certaines questions de la Mécanique analytique des systèmes non holonomes.* Note (*) de M. **Veljko Vujicić**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Dans le travail (²) ainsi que dans tous les travaux cités, en particulier dans (¹), nous avons mis en évidence la possibilité de former toutes les équations de la Dynamique, ainsi que celles, plus générales, de la Physique à partir d'un principe général de la Mécanique, connu comme méthode de Pfaff ou de Pfaff-Bilimović (¹). Dans ce travail nous montrerons comment cette méthode peut être utilement appliquée à l'étude des systèmes non holonomes grâce à l'emploi des quasi-coordonnées.

1. La forme dynamique pour un système holonome a la forme :

$$\Phi = p_\alpha\, dq^\alpha - \left(p_\alpha \dot{q}^\alpha - \mathrm{T} - \int_1^2 \mathrm{Q}_\alpha\, dq^\alpha\right) dt, \tag{1.1}$$

où les p_α sont les impulsions généralisées, T l'énergie cinétique, Q_α la force généralisée, et pour le reste les notations habituelles en cinématique, où α est l'indice de sommation. Si le système est stationnaire, la forme (1.1) se réduit à

$$\Phi = p_\alpha\, dq^\alpha - \left(\mathrm{T} - \int_1^2 \mathrm{Q}_\alpha\, dq^\alpha\right) dt. \tag{1.2}$$

Pour raccourcir l'exposé, nous ne considérerons que les systèmes non holonomes stationnaires au moyen des quasi-coordonnées.

2. Considérons un système dynamique ayant n coordonnées de Lagrange $q^\alpha (\alpha = 1, \ldots, n)$. Le mouvement est soumis à l'action de l liaisons différentielles stationnaires

$$f^i_\alpha \dot{q}^\alpha = 0 \qquad (\alpha = 1, \ldots, n), \tag{2.1}$$

où les $f^i_\alpha = f^i_\alpha(q)$ sont fonctions des coordonnées q^α; les $\dot{q}^\alpha$ étant les vitesses généralisées. Outre les l liaisons (2.1), introduisons encore $n - l$ conditions supplémentaires, les quasi-vitesses

$$\dot{\pi}^j = f^j_\alpha \dot{q}^\alpha \qquad (j = l + 1, \ldots, n). \tag{2.2}$$

Ainsi les relations (2.1), c'est-à-dire les $\dot{\pi}^i = f^i_\alpha \dot{q}^\alpha = 0$, et les relations (2.2) constituent un système complet d'équations dont on peut obtenir

$$\dot{q}^\gamma = \varphi^\gamma_\beta \dot{\pi}^\beta \qquad \text{où} \quad dq^\gamma = \varphi^\gamma_\beta\, d\pi^\beta, \tag{2.3}$$

car la composition des fonctions $f^\beta_\alpha (\beta = 1, \ldots, l, l + 1, \ldots, n)$ et φ^γ_β donnent le symbole de Kronecker $\delta^\gamma_\alpha = f^\beta_\alpha \varphi^\gamma_\beta$.

Tous les indices dans les formules prennent les mêmes valeurs de 1 à n indépendament du fait que l quasi-vitesses [*voir* (2.1)] $\dot{\pi}^i = 0 (i = 1, \ldots, l)$, ce qui est pris en considération dans le résultat définitif.

L'étude du système au moyen des quasi-vitesses $\dot{\pi}$ exige que la forme dynamique (1.2) soit exprimée par les quasi-différentielles $d\pi$. A la suite de l'invariance de la forme (1.2), nous avons dans le système des quasi-coordonnées

$$\Phi = \bar{p}_\gamma \, d\pi^\gamma - \left(\mathrm{T} - \int_1^2 \bar{\mathrm{Q}}_\gamma \, d\pi^\gamma\right) dt, \tag{2.4}$$

où les $\bar{p}_\gamma$ et les $\bar{\mathrm{Q}}_\gamma$ sont les quasi-impulsions et les quasi-forces. On peut facilement trouver leurs valeurs si l'on observe les transformations de la forme (1.2), d'où l'on obtient, grâce à (2.3),

$$p_\alpha \, dq^\alpha = a_{\alpha\beta} \, \dot{q}^\beta \, dq^\alpha = a_{\alpha\beta} \, \varphi^\beta_\delta \varphi^\alpha_\gamma \dot{\pi}^\delta \, d\pi^\gamma = \bar{p}_\gamma \, d\pi^\gamma, \tag{2.5}$$

c'est-à-dire

$$\bar{p}_\gamma = a_{\alpha\beta} \, \varphi^\beta_\delta \varphi^\alpha_\gamma \dot{\pi}^\delta,$$

Nous obtenons de la même manière que $\bar{\mathrm{Q}}_\gamma = \mathrm{Q}_\alpha f^\alpha_\gamma$. L'énergie cinétique est ici également fonction des coordonnées q, des quasi-vitesses $\dot{\pi}$, c'est-à-dire

$$2\mathrm{T} = a_{\alpha\beta} \, \varphi^\alpha_\delta \varphi^\beta_\gamma \dot{q}^\delta \dot{q}^\gamma. \tag{2.6}$$

Le système des équations de Pfaff pour la forme (2.5) se réduirait à $d\bar{p}_\gamma = \partial\Phi / \partial\pi_\gamma$.

Étant donné que Φ ne dépend pas de π, ayant en vue que les quasi-coordonnées n'existent pas en réalité, les équations précédentes n'ont pas de signification dynamique. Ce fait aussi montre que, dans cette méthode, il ne s'agit pas de la constitution formelle des équations de Pfaff, mais de l'essence d'un problème. Dans le système dynamique considéré, les liaisons (2.1) n'imposent de contrainte qu'aux vitesses. La configuration reste inchangée. Le mouvement est donné par dq. C'est pourquoi, partant de la loi de changement du mouvement ([2]), les quasi-différentielles $d\pi$ doivent être exprimées au moyen des dq. Cette exigence, compte tenu de (2.2), donne

$$\Phi = \bar{p}_\gamma f^\gamma_\alpha \, dq^\alpha - \left(\mathrm{T} - \int_1^2 \bar{\mathrm{Q}}_\gamma f^\gamma_\alpha \, dq^\alpha\right) dt. \tag{2.7}$$

D'après la loi du changement, suivent les n relations :

$$d(\bar{p}_\gamma f^\gamma_\alpha) = \Phi_{,\alpha} \qquad \left(\Phi_{,\alpha} = \frac{\partial\Phi}{\partial q^\alpha}\right) \tag{2.8}$$

qui donnent les équations du mouvement exprimées au moyen des quasi-vitesses.

Lors de l'emploi des relations, il faut d'abord effectuer la différentiation, ensuite les opérations algébriques. Un tel procédé réduit les relations (2.8) à $n - l$ équations différentielles du mouvement exprimées, à l'aide des

quasi-vitesses, lesquelles, avec les l liaisons (2.1), déterminent le mouvement. En effet, ayant en vue (2.5) et (2.6), nous avons

$$d(\overline{p}_\gamma f_\alpha^\gamma) = d(a_{\sigma\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma\dot{\pi}^\delta f_\alpha^\gamma) = a_{\sigma\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma f_\alpha^\gamma\, d\dot{\pi}^\delta + a_{\sigma\beta,\lambda}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma f_\alpha^\gamma\dot{\pi}^\delta\, dq^\lambda$$
$$+ a_{\sigma\beta}(\varphi_{\delta,\lambda}^\beta\varphi_\gamma^\sigma + \varphi_\delta^\beta\varphi_{\gamma,\lambda}^\sigma)\dot{\pi}^\delta f_\alpha^\gamma\, dq^\lambda + a_{\sigma\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma\dot{\pi}^\delta\partial_\lambda f_\alpha^\gamma\, dq^\lambda;$$

$$\Phi_{,\alpha} = \frac{1}{2}a_{\sigma\beta,\alpha}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma\, dt + \frac{1}{2}a_{\sigma\beta}(\varphi_{\delta,\alpha}^\beta\varphi_\gamma^\sigma + \varphi_\delta^\beta\varphi_{\gamma,\alpha}^\sigma)\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma\, dt$$
$$+ a_{\sigma\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma f_{\lambda,\alpha}^\gamma\dot{\pi}^\delta\, dq^\lambda + \overline{Q}_\gamma f_\alpha^\gamma\, dt.$$

Lorsqu'on tient compte de ces expressions dans (2.8), après division par dt, et les opérations algébriques habituelles, ayant en vue (2.3), les relations (2.8) se réduisent à

$$a_{\alpha\beta}\varphi_\delta^\beta\ddot{\pi}^\delta + \frac{1}{2}(a_{\alpha\beta,\lambda} + a_{\alpha\lambda,\beta} - a_{\lambda\beta,\alpha})\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\lambda\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma + a_{\sigma\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\sigma\varphi_\nu^\lambda(f_{\alpha,\lambda}^\gamma - f_{\lambda,\alpha}^\gamma)\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma$$
$$+ \frac{1}{2}a_{\sigma\beta}(\varphi_{\delta,\alpha}^\beta\varphi_\gamma^\sigma + \varphi_\delta^\beta\varphi_{\gamma,\alpha}^\sigma)\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\delta = \overline{Q}_\gamma f_\alpha^\gamma.$$

Par composition avec les φ_μ^α, nous obtenons

$$b_{\delta\mu}\ddot{\pi}^\delta + [\lambda\beta,\,\alpha]\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\lambda\varphi_\mu^\alpha\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma + b_{\delta\nu}\varphi_\gamma^\lambda\varphi_\mu^\alpha(f_{\alpha,\lambda}^\nu - f_{\lambda,\alpha}^\nu)\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma$$
$$+ \frac{1}{2}a_{\sigma\beta}(\varphi_{\delta,\alpha}^\beta\varphi_\gamma^\sigma\varphi_\mu^\alpha + \varphi_\delta^\beta\varphi_{\gamma,\alpha}^\sigma\varphi_\mu^\alpha)\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma,$$

ou bien

(2.9) $$b_{\delta\mu}\ddot{\pi}^\delta + \Gamma_{\delta\gamma\mu}\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma = \overline{Q}_\mu,$$

où nous avons, évidemment,

$$b_{\delta\mu} = a_{\alpha\beta}\varphi_\delta^\beta\varphi_\mu^\alpha;$$

$$\Gamma_{\delta\gamma\mu} = [\lambda\beta,\,\alpha]\varphi_\delta^\beta\varphi_\gamma^\lambda\varphi_\mu^\alpha + b_{\delta\nu}G_{\mu\nu}^\nu + \frac{1}{2}a_{\sigma\beta}(\varphi_{\delta,\alpha}^\beta\varphi_\gamma^\sigma\varphi_\mu^\alpha + \varphi_\delta^\beta\varphi_{\gamma,\alpha}^\sigma\varphi_\mu^\alpha).$$

où les $[\lambda\beta, \alpha]$ sont les symboles Christoffel de première espèce, et les $G_{\gamma\mu}^\nu$ les symboles de Boltzmann.

Par composition des équations (2.9) avec $b_{\mu\beta}$ nous obtenons $n-l$ équations de forme contravariante

$$\ddot{\pi}^\beta + \Gamma_{\delta\gamma}^\beta\dot{\pi}^\delta\dot{\pi}^\gamma = \overline{Q}^\beta,$$

où l'on a

$$\Gamma_{\delta\gamma}^\beta = b^{\mu\beta}\Gamma_{\delta\gamma\mu},$$

ces équations avec les équations (2.1) définissent un système complet d'équations différentielles pour la détermination du système non holonome. A la forme (2.9) peuvent se réduire les équations de Boltzmann

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial\dot{\pi}^\mu} + G_{\gamma\mu}^\nu\frac{\partial T}{\partial\dot{\pi}^\nu}\dot{\pi}^\gamma - \frac{\partial T}{\partial\pi^\mu} = \overline{Q}_\mu,$$

ce qui représente une preuve suffisante du bien-fondé des relations (2.8).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. D. Bilimovitch, *On a phenomenological differential principle*, Beograd, 1960.

(2) A. V. Vujičić, *La corrélation du principe de Pfaff-Bilimovči avec les autres principes de mécanique* (Public. de l'Institut mathématique, 1, n° 15, 1961).

(*Beograd, Nevesinjska*, 1912.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les échanges thermiques de l'anémomètre à fil chaud placé obliquement dans un écoulement.* Note (*) de M. **Jacques Delleur**, transmise par M. Henri Villat.

En vue des recherches sur les écoulements secondaires en conduites non circulaires poursuivies aux laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble ([1]) et de Purdue University à Lafayette aux États-Unis [([2]), ([3])], nous avons été conduits à considérer l'emploi de l'anémomètre à fil chaud comme clinomètre et à étudier les échanges thermiques du fil chaud lorsque celui-ci n'est pas perpendiculaire à l'écoulement. Nous présentons ici le résultat de nos mesures.

Les échanges thermiques de l'anémomètre à fil chaud en montage à intensité constante ont été étudiés dans une soufflerie d'étalonnage décrite dans une Note précédente ([4]). Des fils de platine en wollaston sont employés; la partie sensible du fil a un diamètre de 4 μ et une longueur de 0,04 cm; les gaines d'argent ont un diamètre de 40 μ; l'ensemble du fil et des gaines a la forme d'une anse de panier. Le fil est placé initialement en position horizontale sur ses gaines verticales et il est orienté le long de l'axe de l'écoulement dans le noyau à potentiel du jet de la soufflerie d'étalonnage. La position initiale du fil est contrôlée au moyen d'un microscope dont le réticule est parallèle à l'axe de la buse. On peut modifier l'angle entre le fil et l'écoulement en faisant tourner le porte-sonde autour d'un axe vertical. La chute de potentiel dans le fil est mesurée par la méthode d'opposition.

On a étudié expérimentalement le transfert thermique de tels fils en prenant en compte l'effet de refroidissement du fil par les supports; le nombre de Nusselt s'exprime alors par

$$N_u = \frac{RI^2}{R - R_a}\left(1 - \frac{L_c}{L}\,\frac{R_a}{R}\,\mathrm{th}\,\frac{L}{L_c}\right)\frac{\chi R_a}{\pi k_a 2L},$$

R et R_a étant les résistances du fil à chaud et à froid, I l'intensité du courant, 2L la longueur du fil, L_c la « longueur froide » ([5]), χ le coefficient de variation de la résistance du fil avec la température dans une loi linéaire, k_a la conductivité thermique de l'air. Dans les essais effectués la vitesse moyenne U varie de 5 à 21 m/s et l'angle entre le fil et l'écoulement varie de 0 à 90°. La figure 1 donne les résultats relatifs au cas $10 < \alpha < 90°$ et la figure 2 ceux qui sont relatifs à $\alpha = 0$ (fil parallèle à l'écoulement).

Pour des angles compris entre 20 et 90° la loi d'échange peut être représentée par la relation

$$(1)\qquad N_u = 1,148 + 0,726\, R_e^{\frac{1}{2}} \sin^{\frac{1}{2}}\alpha$$

qui devient, par introduction du nombre de Prandtl de l'air, $P_r = 0,71$:

$$(2)\qquad N_u = 1,148 + 0,815\, P_r^{\frac{1}{3}} R_e^{\frac{1}{2}} \sin^{\frac{1}{2}}\alpha.$$

La forme de la relation (2) est semblable à celles des lois données par Mc Adams [6] et par Schubauer et Klebanoff [7], qui ont également obtenu une relation linéaire entre le nombre de Nusselt et la racine carrée du nombre de Reynolds. Baldwin, Sandborn et Laurence [8] ont aussi obtenu une relation entre $R_e \sin\alpha$ et le nombre de Nusselt en prenant soit le nombre de Knudsen soit le nombre de Mach comme paramètre pour les écoulements à grande vitesse.

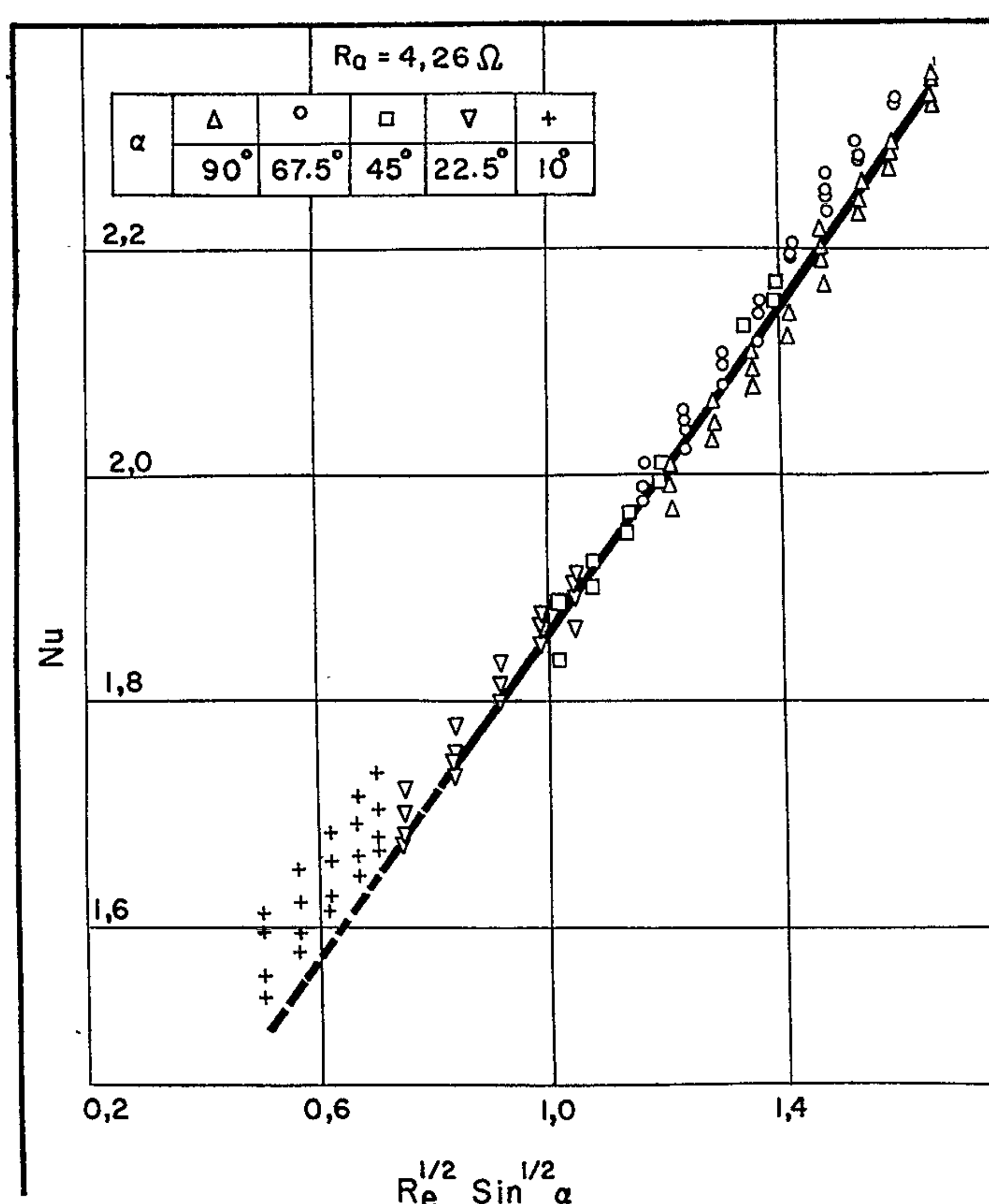


Fig. 1. — Transfert thermique du fil chaud corrigé de l'effet des supports.

La relation (1) peut encore s'écrire sous la forme d'une loi de King [9] modifiée

$$\frac{RI^2}{R - R_a}\left(1 - \frac{R_a}{R}\frac{L_c}{L}\,\mathrm{th}\,\frac{L}{L_c}\right) = A + BU^{\frac{1}{2}}\sin^{\frac{1}{2}}\alpha. \tag{3}$$

Les valeurs expérimentales des coefficients A et B pour ce fil sont respectivement : $3{,}08 \cdot 10^{-3}$ A^2 et $7{,}34 \cdot 10^{-5}$ $A^2 . s^{1/2} . cm^{-1/2}$.

Pour des angles inférieurs à 20°, l'effet de la composante de la vitesse parallèle à l'axe du fil peut être pris en compte en première approximation en introduisant la « vitesse effective » proposée par Hinze [10] :

$$U_{\mathrm{eff}}^2 = U^2(\sin^2\alpha + a^2\cos^2\alpha). \tag{4}$$

La loi des échanges thermiques prend alors la forme générale

$$N_u = C_1 + C_2 P_r^{\frac{1}{3}} R_e^{\frac{1}{2}} (\sin^2\alpha + a^2\cos^2\alpha)^{\frac{1}{4}}. \tag{5}$$

La moyenne des valeurs expérimentales fournie pour $\alpha = 10^0$ est $a = 0,14$, en convenant de prendre $C_1 = 1,148$ et $C_2 = 0,815$. Pour $\alpha = 0^0$ on obtient $C_2\, a^{1/2} = 0,176$, tandis que la valeur de C_1 croît de 1,303 à 1,404 pour une surchauffe R/R_a mesurée à la vitesse maxima croissant de 1,5 à 1,8.

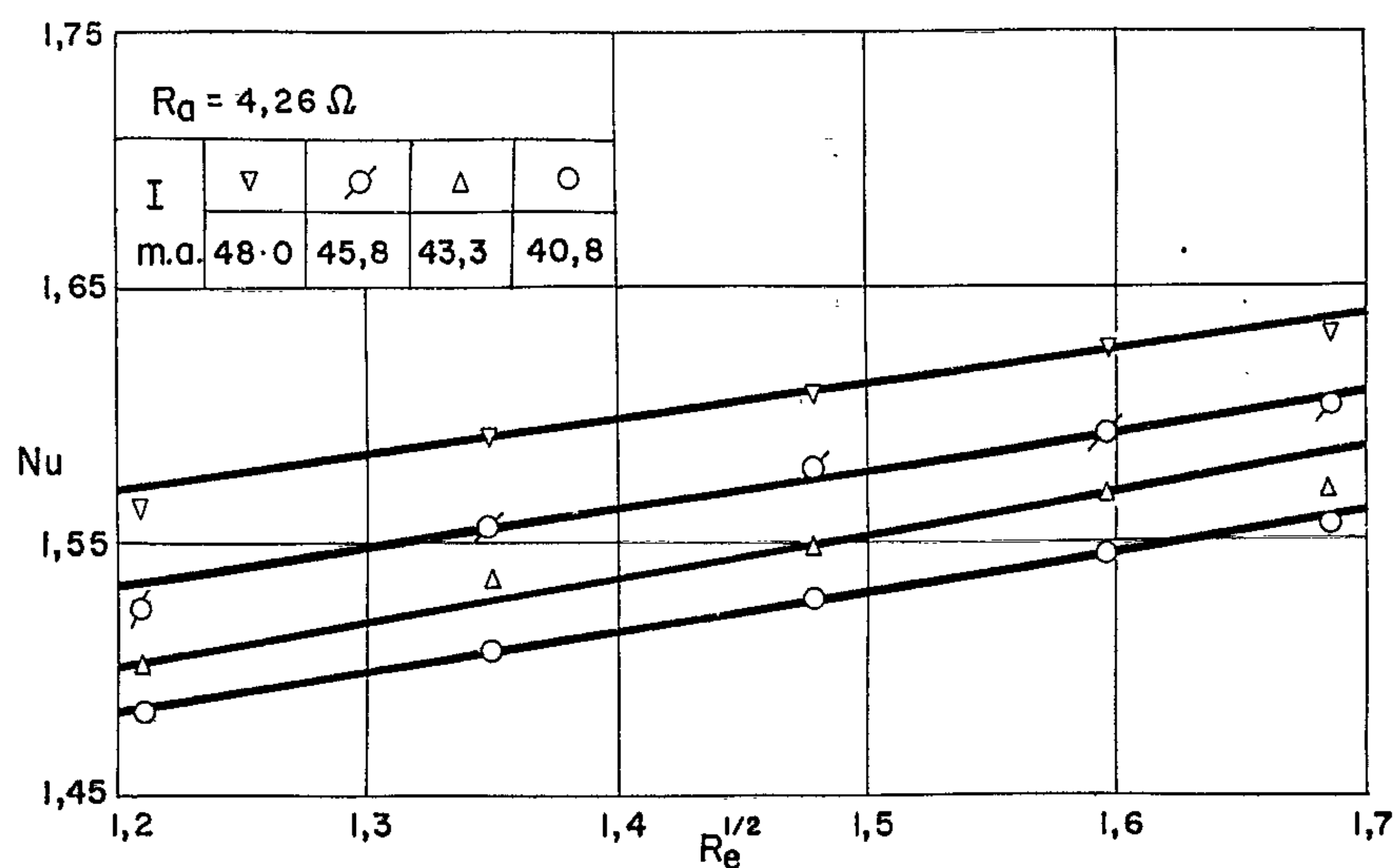


Fig. 2. — Transfert thermique du fil chaud parallèle à l'écoulement corrigé de l'effet des supports.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) E. Rodet, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 369, 1960, p. 88.

(2) J. W. Delleur et D. S. Mc Manus, *Proceedings of the sixth Midwestern Conference on Fluid Mechanics*, University of Texas, 1959, p. 81.

(3) F. B. Gessner, *Turbulence and Mean Flow Characteristics in Rectangular Channels* (*Ph. D. Thesis*, Purdue University, 1964).

(4) G. Comte-Bellot et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2220.

(5) R. Betchov, *Kon. Ned. Wetenschappen*, 51, 1948, p. 721.

(6) W. H. Mc Adams, *Heat Transmission*, 3e éd., Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1954, p. 260.

(7) G. B. Schubauer et P. S. Klebanoff, *N. A. C. A.*, T. N. 3986, 1957.

(8) L. V. Baldwin, V. A. Sandborn et J. C. Laurence, *Symposium on Measurements in Unsteady Flows, A. S. M. E. Hydraulic Division Conference*, Worcester, Massachusetts, mai 1962, p. 36.

(9) L. V. King, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 214 A, 1914, p. 414.

(10) J. O. Hinze, *Turbulence*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1959.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence d'une crue sur l'évolution de la nappe phréatique au voisinage d'une rivière.* Note (*) de M. **Boleslaw Kordas**, transmise par M. Henri Villat.

Considérons une nappe phréatique, plane, s'écoulant dans un milieu poreux homogène et isotrope, semi-infini. Elle occupe le domaine limité par le fond horizontal, imperméable $y = 0$, par le bord vertical du lit d'une rivière $x = 0$, tandis que sa limite supérieure est constituée par la surface libre $y = H(x, t)$, $0 \leq x \leq \infty$, $0 \leq t \leq \infty$. Comme suite de ([2]), nous présentons ici une solution approchée du problème mentionné dans le titre pour une forme quelconque de la courbe de crue. Nous admettons que la fonction $H(x, t)$, décrivant l'évolution de la surface libre de la nappe, est une solution de l'équation linéarisée de Boussinesq [*cf.* ([3])]

$$(1) \qquad \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{k.\overline{H}}{m} \frac{\partial^2 H}{\partial x^2};$$

les notations sont données dans ([2]).

La solution générale de (1) avec les conditions aux limites décrites dans ([2]) est connue [*cf.* ([1]), ([4])]

$$(2) \quad H(x, t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\infty} f(\xi) \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t} \right] - \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t} \right] \right\} d\xi \right.$$
$$\left. + x \int_0^t \Phi(\tau) \frac{\exp\left[-\frac{x^2}{4a^2(t-\tau)} \right]}{(t-\tau)^{\frac{3}{2}}} d\tau \right),$$

où

$$a^2 = \frac{k.\overline{H}}{m}.$$

La question est d'expliciter les intégrales de (2) pour un choix donné des fonctions $f(x) = H(x, 0)$ et $\Phi(t) = H(0, t)$, décrivant les conditions aux limites (forme initiale de la surface libre et variations du niveau de la rivière avec le temps). Pour les applications pratiques, on peut adopter les approximations suivantes. Admettant qu'avant la crue ($t \leq 0$) la nappe est au repos, avec une hauteur constante H_0, on a

$$(3) \qquad H(x, 0) = f(x) = H_0 = \text{Cte}.$$

Quant à la courbe de crue $H(0, t)$, on l'approche par une ligne polygonale, constituée par n segments de droite (cf. *fig.* 1) dont le dernier est horizontal. Il correspond, en effet, à la période de temps où le niveau d'eau de la rivière est revenu à sa position initiale, alors que la nappe continue à évoluer.

Pour un intervalle quelconque (m) la condition ci-dessus s'écrit

$$(4) \qquad H_m(0, t) = H_0 + h_{m-1} + (h_m - h_{m-1}) \frac{t - t_{m-1}}{t_m - t_{m-1}} \qquad (t_{m-1} \leqq t \leqq t_m),$$

où $m = 1, 2, \ldots, n$. Comme le montre la figure 1, on a

$$h_0 = h_{m-1} = h_n = 0 \quad \text{et} \quad t_0 = 0.$$

Portant (3) et (4) dans (2), on obtient après intégrations :

— pour le premier intervalle $(m = 1)$:

$$(5\,a) \qquad H_1(x, t) = H_0 + 4 h_1 \frac{t}{t_1} i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2a\sqrt{t}} \qquad (0 \leqq t \leqq t_1);$$

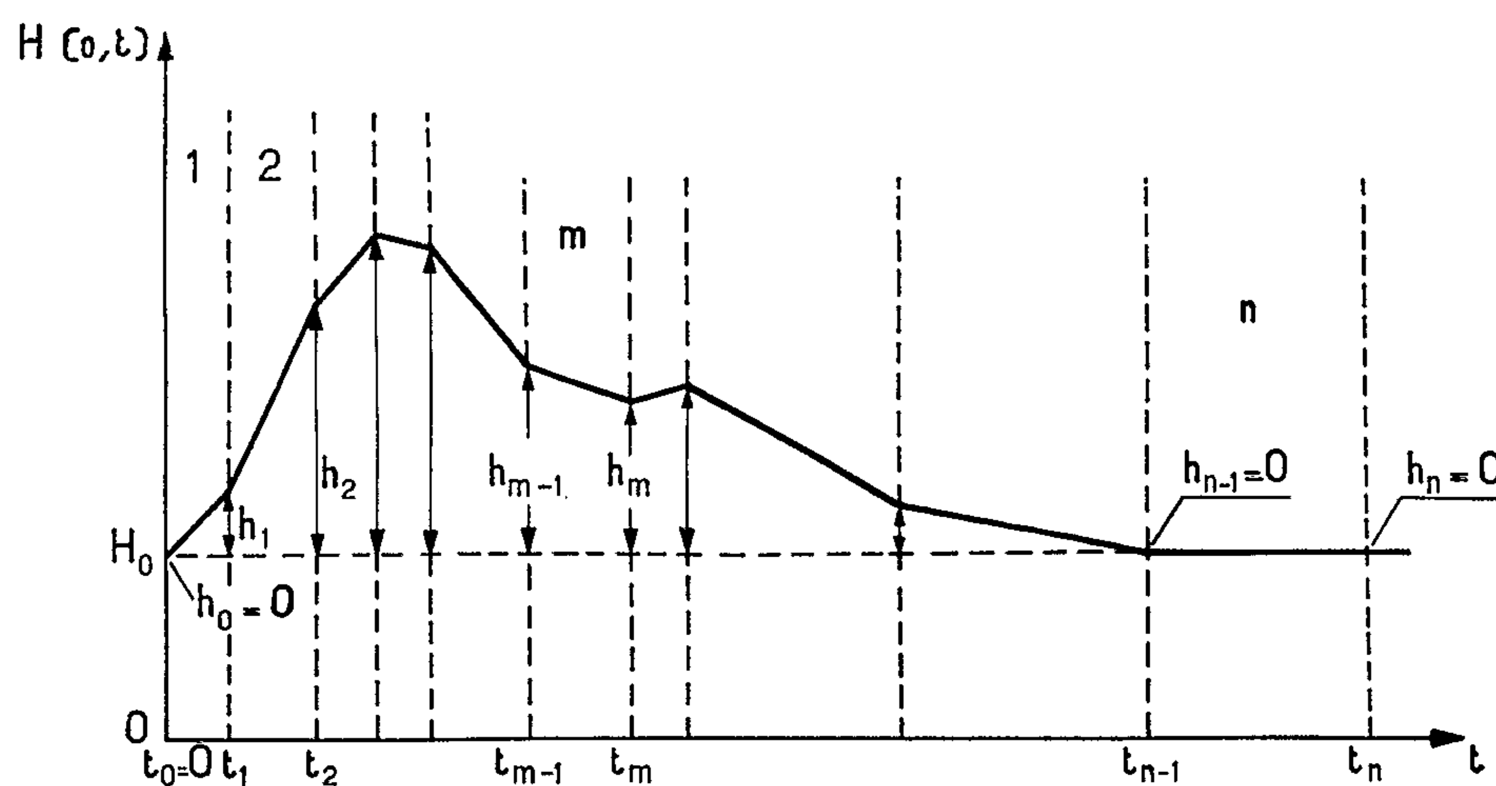


Fig. 1.

— pour un intervalle quelconque suivant $(m = 2, 3, \ldots, n)$:

$$(5\,b) \qquad H_m(x, t) = H_0 + 4 \sum_{p=1}^{p=m-1} (h_p - h_{p-1}) \frac{t - t_{p-1}}{t_p - t_{p-1}}$$
$$\times \left[i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2a\sqrt{t - t_{p-1}}} - i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2a\sqrt{t - t_p}} \right]$$
$$+ 4 (h_m - h_{m-1}) \frac{t - t_{m-1}}{t_m - t_{m-1}} i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2a\sqrt{t - t_{m-1}}} \qquad (t_{m-1} \leqq t \leqq t_m).$$

Ainsi le calcul des intégrales (2) se ramène à celui des fonctions $i^2 \operatorname{erfc} x$, déjà tabulées [*cf.* (1)].

A titre d'exemple de solution définitive, nous présentons ici le cas très fréquent d'une crue à deux pointes, dont le diagramme est donné sur la figure 2 *a*. Dans ce cas, la solution (5 *a*), (5 *b*) prend la forme

$$(6\,a) \qquad H_1(x, t) = H_0 + 4 h_1 \frac{t}{t_1} i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2a\sqrt{t}} \qquad (0 \leqq t \leqq t_1);$$

(6 b)
$$H_2(x, t) = H_0 + 4h_1\frac{t}{t_1}\left[i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t}} - i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_1}}\right] + 4(h_2-h_1)\frac{t-t_1}{t_2-t_1}i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_1}} \qquad (t_1 \leqq t \leqq t_2);$$

(6 c)
$$H_3(x, t) = H_0 + 4\sum_{p=1}^{p=2}(h_p - h_{p-1})\frac{t-t_{p-1}}{t_p-t_{p-1}} \times\left[i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_{p-1}}} - i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_p}}\right] + 4(h_3-h_2)\frac{t-t_2}{t_3-t_2}i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_2}} \qquad (t_2 \leqq t \leqq t_3);$$

(6 d)
$$H_4(x, t) = H_0 + 4\sum_{p=1}^{p=3}(h_p - h_{p-1})\frac{t-t_{p-1}}{t_p-t_{p-1}} \times\left[i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_{p-1}}} - i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_p}}\right] + 4(h_4-h_3)\frac{t-t_3}{t_4-t_3}i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_3}} \qquad (t_3 \leqq t \leqq t_4);$$

(6 e)
$$H_5(x, t) = H_0 + 4\sum_{p=1}^{p=4}(h_p - h_{p-1})\frac{t-t_{p-1}}{t_p-t_{p-1}} \times\left[i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_{p-1}}} - i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_p}}\right] + 4(h_5-h_4)\frac{t-t_4}{t_5-t_4}i^2\operatorname{erfc}\frac{x}{2a\sqrt{t-t_4}} \qquad (t_4 \leqq t \leqq t_5).$$

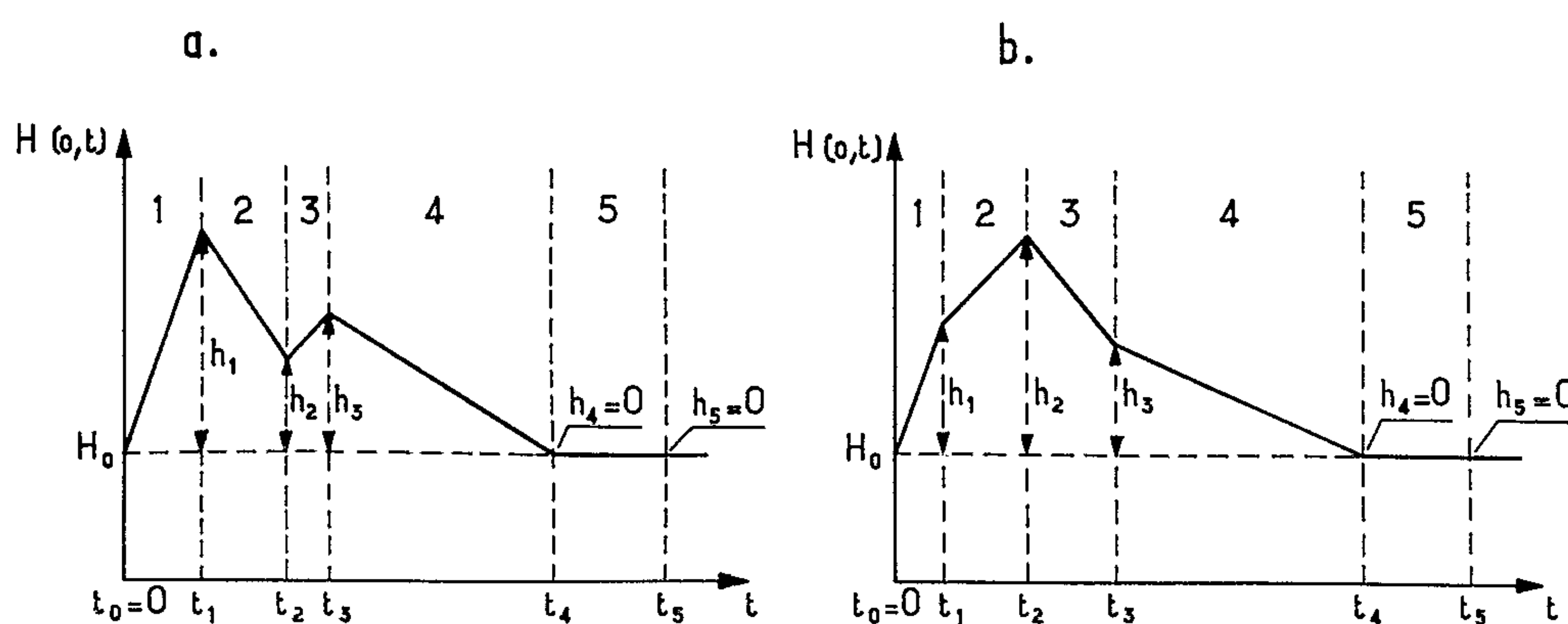


Fig. 2.

On notera que cette solution est valable également si la courbe de la crue ne comporte qu'une seule pointe (*fig.* 2 *b*), le nombre *n* des intervalles restant le même.

La précision de la solution (5 *a*), (5 *b*) dépend essentiellement du choix de la valeur constante $\overline{H}$. D'après ([5]), cette constante peut être prise,

pour un intervalle quelconque (m), égale à $\overline{H}_m = H_0 + \overline{h}_m$, où $\overline{h}_m$ est la hauteur du centre de gravité de la partie considérée de la courbe de crue, mesurée au-dessus du niveau H_0.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.

(2) B. KORDAS, *Évolution de la nappe phréatique due aux variations du niveau d'eau dans le bassin contigu*, Cras, Paris, juin 1964 (à paraître).

(3) P. J. POLUBARINOVA-KOCHINA, *Theory of Groundwater Movement*, Princeton University Press, Princeton, 1962.

(4) H. VILLAT, *Leçons sur les fluides visqueux*, recueillies et rédigées par J. KRAVTCHENKO, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(5) I. VLADIMIRESCU, *The establishment of the rational cross section of the levees in the valleys of the R. P. R. Commission Internationale des Irrigations et du Drainage*, 4e Congrès, Madrid, 1959.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mesures statistiques de fluctuations de surface libre.* Note (*) de MM. **Daniel Héraud** et **Christian Hussenot**, transmise par M. Henri Villat.

Étude de la surface libre fluctuante d'un écoulement. Description statistique, au moyen de mesures locales, de la région occupée par les fluctuations de surface. Application à la dispersion des jets liquides dans l'air.

On considère un écoulement turbulent, permanent en moyenne, présentant une surface libre animée de fluctuations turbulentes. Celles-ci intéressent une région de l'espace, délimitée statistiquement, où l'on trouve aléatoirement du liquide ou du gaz. A chaque point déterminé P de cette région on peut attacher une valeur caractéristique f, fréquence théorique d'immersion; ce nombre est défini comme la limite du rapport de la durée d'immersion $\sum \Delta t_i$ à la durée totale d'observation lorsque celle-ci devient infiniment grande. En mesurant pendant une durée finie T la fréquence relative d'immersion $f_T = \sum \Delta t_i / T$, on dispose d'une estimation de f dont la qualité, dans des conditions données, dépend de T. D'une étude préalable de l'échantillon des valeurs f_T on déduit le temps T qui permet d'obtenir f_T avec un coefficient de confiance et un intervalle de confiance déterminés.

L'évolution de f_T suivant un axe Oy perpendiculaire à la surface libre moyenne (*fig.* 1) représente la fonction de répartition de la variable aléatoire Y = OS, ordonnée de la surface libre. De cette fonction, on peut tirer notamment la position moyenne de la surface libre et l'écart quadratique moyen correspondant. Celui-ci est lié à l'amplitude des fluctuations géométriques engendrées par la turbulence de l'écoulement sous-jacent ([1]).

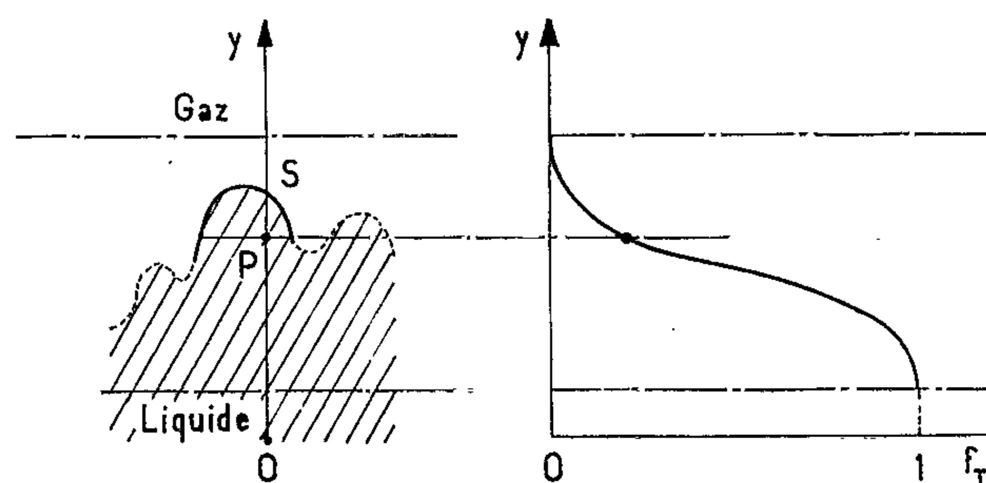


Fig. 1.

Expérimentalement, on utilise une sonde comportant un contact quasi ponctuel matérialisé par l'extrémité d'une pointe effilée orientée vers l'amont (fil de platine gainé de verre; *fig.* 2). Cette sonde est reliée à un interrupteur électronique dont les états, ouvert et fermé, correspondent

respectivement à l'émersion et à l'immersion du contact (*fig.* 2). Lorsqu'il est « fermé », l'interrupteur transmet des impulsions de fréquence fixe à un compteur électronique. Le plus petit des temps d'immersion et d'émersion qu'on veut déceler détermine la fréquence maximale de commutation de l'interrupteur. La fréquence des impulsions de comptage est fonction de la précision désirée; la capacité du compteur utilisé doit être compatible avec cette précision et avec la durée de sommation T.

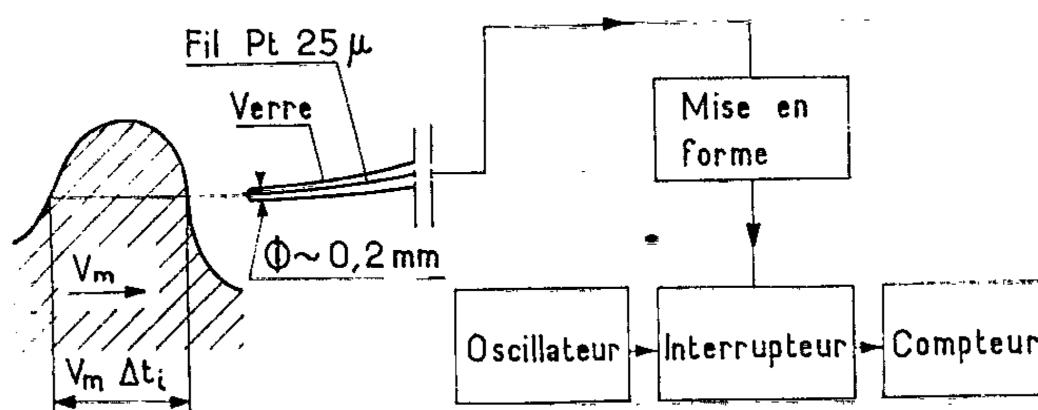


Fig. 2.

Le signal fourni par le détecteur au passage de chaque fluctuation a la forme représentée par la figure 3 *a*. On y observe deux points de discontinuité, A (la pointe entre en contact avec le liquide) et B (ce contact est rompu). Pour qu'à l'intervalle de temps Δt_i corresponde l'état fermé de l'interrupteur, un circuit de mise en forme commande celui-ci par un signal carré, représenté par la figure 3 *b*.

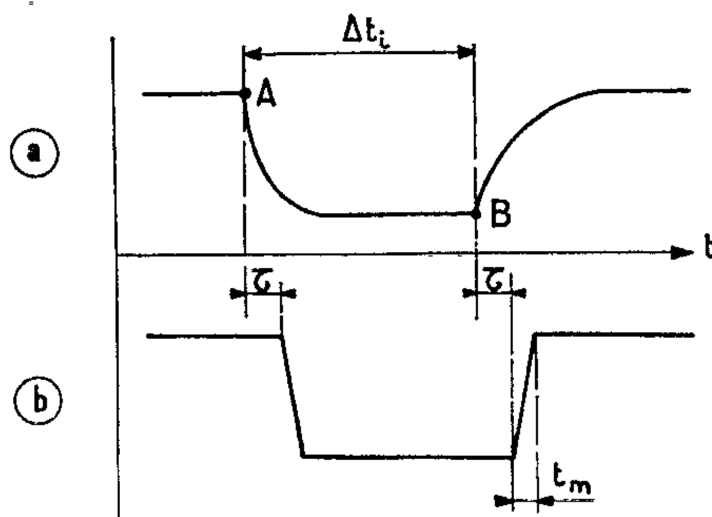


Fig. 3.

Telle qu'elle est conçue, la méthode de mesure comporte deux causes principales d'erreur :

— l'une, de nature mécanique, provient de la déformation des fluctuations de la surface libre par la pointe; en effet, par rapport à la dimension de certaines fluctuations, la pointe ne peut pas être considérée comme parfaitement effilée, et de plus, le liquide adhère à celle-ci, sous l'influence de la viscosité et de la tension superficielle. Il en résulte en général un allongement de la durée d'immersion;

— l'autre, de nature électronique, provient du temps de montée t_m du signal qui commande l'interrupteur.

On peut évaluer l'erreur d'origine électronique à partir du temps t_m et du nombre de commutations. Par contre, faute de connaître en détail l'écoulement autour de la pointe, on ne peut pas évaluer directement l'erreur d'origine mécanique. Dans le cas où la vitesse moyenne est uniforme dans la région des fluctuations, on peut recourir à un procédé de contrôle global portant sur le débit; il consiste à comparer le débit calculé à l'aide des courbes $f_T(y)$ à un débit de référence mesuré avec la précision convenable. Il doit faire apparaître un résultat par excès, puisqu'il englobe les deux erreurs mentionnées, toutes deux de même sens.

Appliquée à des mesures de dispersion de jets d'eau dans l'air (vitesse : 10 à 40 m/s; diamètre : 15 à 40 mm) cette méthode se révèle remarquablement sensible. Ainsi, l'ordonnée y qui correspond à une valeur donnée de la fréquence (par exemple l'ordonnée médiane : $f_T = 1/2$) est mesurable avec une erreur absolue n'excédant pas 2/100 de la largeur totale de la région des fluctuations. On met à profit cette sensibilité pour déceler notamment les défauts de symétrie. En ce qui concerne la justesse, même dans le cas où une part importante du débit total du jet (80 %) traverse la région des fluctuations, le contrôle global a été effectué à moins de 5 % près.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) J. Dodu, *Contribution à l'étude de la dispersion des jets liquides à grande vitesse* (*Thèse*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1963).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude d'un drain d'interception placé dans une nappe d'eau souterraine (dispositif expérimental).* Note (*) de MM. **Roger Curtet**, **Amitabha Das Gupta** et **Lucien Santon**, présentée par M. Henri Villat.

Pour la protection permanente d'une zone étendue de terrain contre les infiltrations, on tend actuellement à utiliser de plus en plus des tuyaux enterrés de gros diamètre constituant des drains d'interception. En vue d'analyser sur un cas simple le comportement d'un tel ouvrage dans une nappe souterraine s'écoulant entre deux réservoirs, nous avons choisi le schéma représenté sur la figure 1, correspondant au cas particulier d'une couche imperméable horizontale de longueur L, de deux bassins R_1 et R_2 atteignant le fond imperméable, et d'un drain de diamètre D situé à égale distance des deux bassins. L'intervention du drain fait passer par exemple la nappe de la forme A à la forme B.

Un tel régime plan est susceptible d'être étudié théoriquement par les méthodes de la représentation conforme, mais la formation des abaques serait longue même en utilisant les calculatrices électroniques. C'est pourquoi il nous a semblé plus simple de recourir à la méthode du modèle analogique. Les difficultés de mise au point de cet appareil et la multiplicité des précautions à prendre nous ont paru justifier cette description préliminaire.

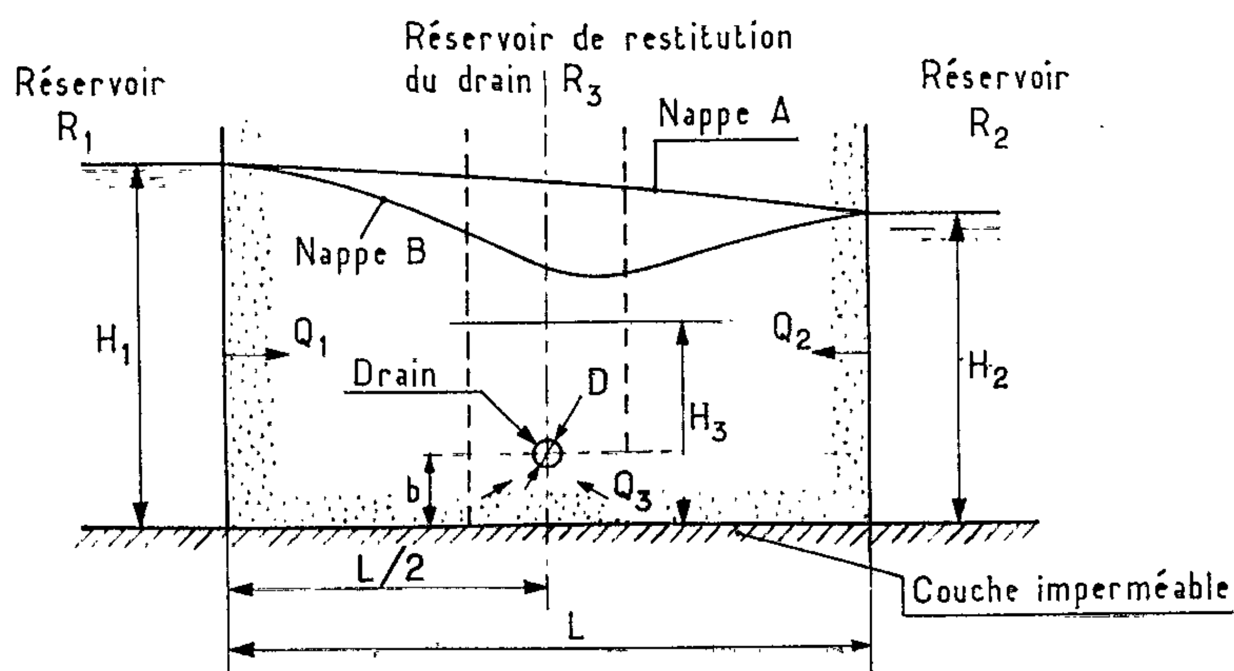


Fig. 1.

Le but des essais est de montrer divers aspects de l'écoulement de la nappe selon les niveaux H_1 dans le réservoir amont R_1, H_2 dans le réservoir aval R_2, H_3 à l'entrée du drain et selon la distance b de l'axe du drain au fond imperméable. En fonction de ces données, le dispositif expérimental, basé sur l'analogie de Hele-Shaw, a été spécialement conçu afin de permettre d'une part le tracé de la surface libre de la nappe,

d'autre part la mesure des débits par unité de largeur Q_1 et Q_2 provenant respectivement des réservoirs R_1 et R_2, Q_3 s'écoulant vers le drain; il est également possible de tracer des réseaux de lignes de courant, montrant divers aspects de l'écoulement dans la nappe.

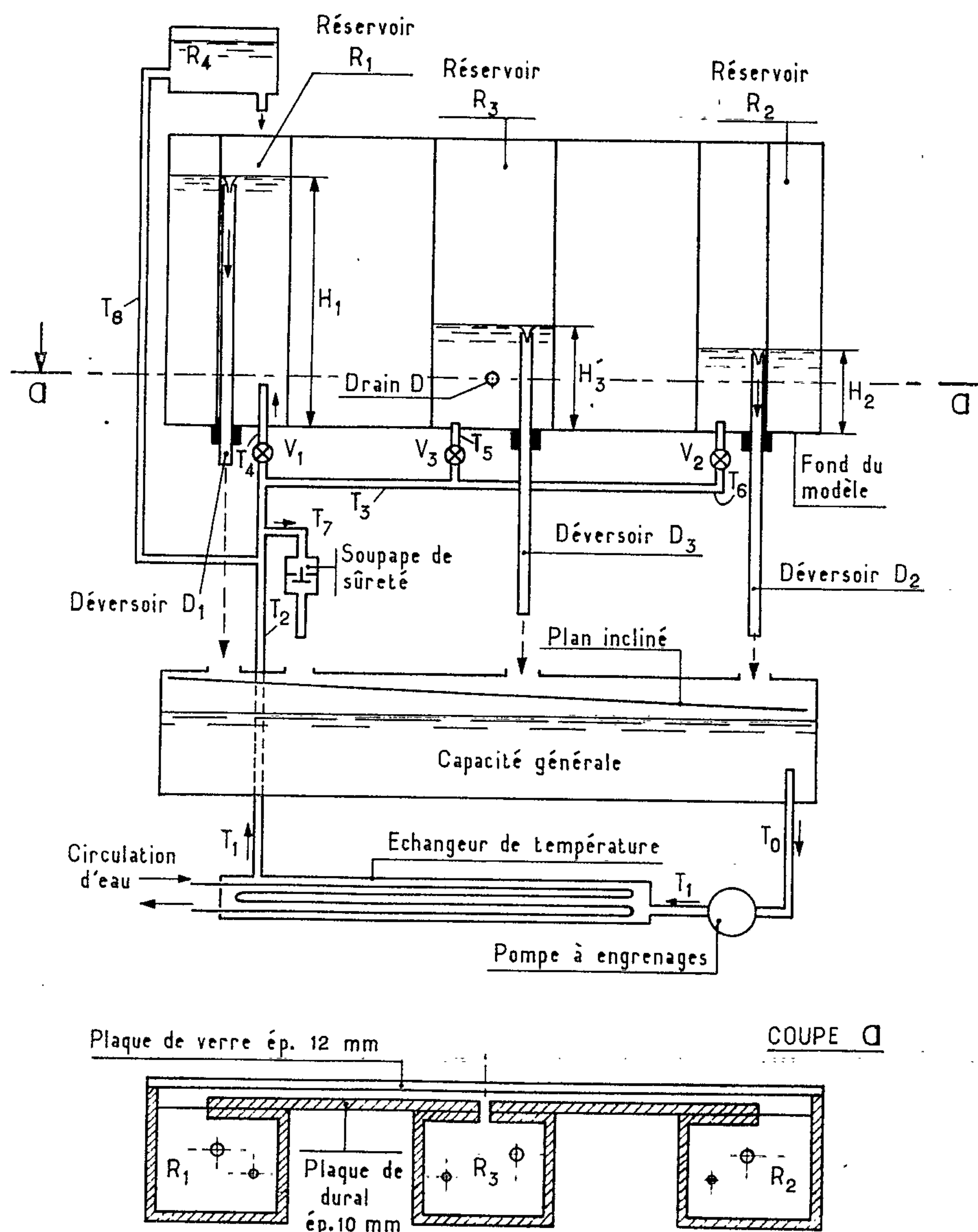


Fig. 2.

Le principe de fonctionnement de l'installation est donné sur la figure 2 : le modèle lui-même est constitué par deux plaques (l'une en verre, l'autre en dural) distantes en moyenne de 4,1 mm, entre lesquelles coule de l'huile de viscosité cinématique 4,7 stokes à 20°C. La circulation d'huile est assurée par une pompe à engrenages aspirant le liquide dans la capacité générale par la tuyauterie T_0 et le refoulant par la conduite T_1 à

travers un échangeur à circulation d'eau assurant une constance de la température à $\pm 0,1^{\circ}$ près pendant la durée d'un essai, soit environ 2 h. Le liquide est ensuite conduit par les tuyaux T_2, T_3, T_4, T_5 et T_6 vers les réservoirs R_1, R_2 et R_3. Les débits sont réglés à l'aide des vannes V_1, V_2 et V_3, et les niveaux H_1, H_2 et H'_3 dans les réservoirs par les déversoirs D_1, D_2 et D_3. Le réservoir auxiliaire R_4 permet la mesure du débit d'huile Q_1, si l'on tient compte du débit du trop-plein D_4.

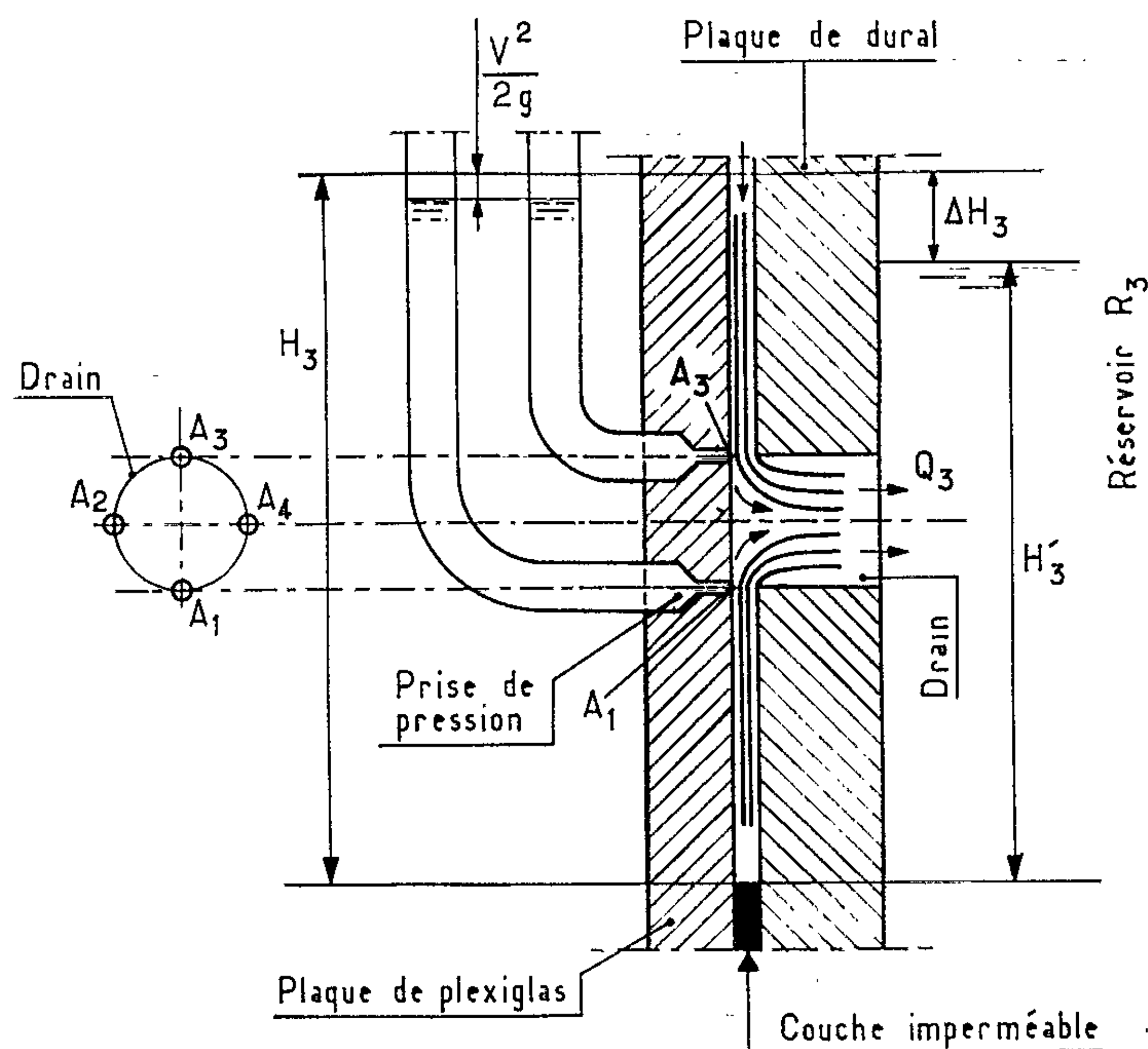


Fig. 3.

Les dimensions principales du modèle sont : $L = 800$ mm, $D = 21$ mm; nous avons considéré successivement $b = 40,0$, $80,4$, $162,4$ $241,6$ et $321,4$ mm. Dans la phase actuelle des essais, la hauteur H_1 a été maintenue constante et égale à 390 mm.

Un certain nombre de précautions ont été prises pour assurer un bon fonctionnement de l'appareil; c'est ainsi que plusieurs dispositifs ont été placés sur les circuits pour empêcher ou arrêter la formation d'une émulsion d'air dans l'huile, notamment le plan incliné représenté sur la figure 2 et placé au débouché des déversoirs D_1, D_2 et D_3, au-dessus de la capacité générale. Par ailleurs, la soupape de sûreté T_7 évite les surpressions accidentelles dans les tuyauteries d'amenée.

La mise au point de l'appareil, avant les essais, a été effectuée de la manière suivante : tout d'abord mesure de la viscosité de l'huile en fonction de la température à l'aide d'un viscosimètre Baumé, puis détermination de l'épaisseur moyenne entre plaques par introduction d'un

volume connu d'huile et lecture du niveau entre les plaques elles-mêmes. Un recoupement de ces résultats a été ensuite obtenu par mesure du débit d'huile s'écoulant en régime uniforme entre les plaques, le fond du modèle étant incliné d'une pente connue. Enfin, la perte de charge à travers le drain a été déduite, comme l'indique la figure 3, de la différence de charge ΔH_3 d'une part entre la moyenne des indications de quatre prises

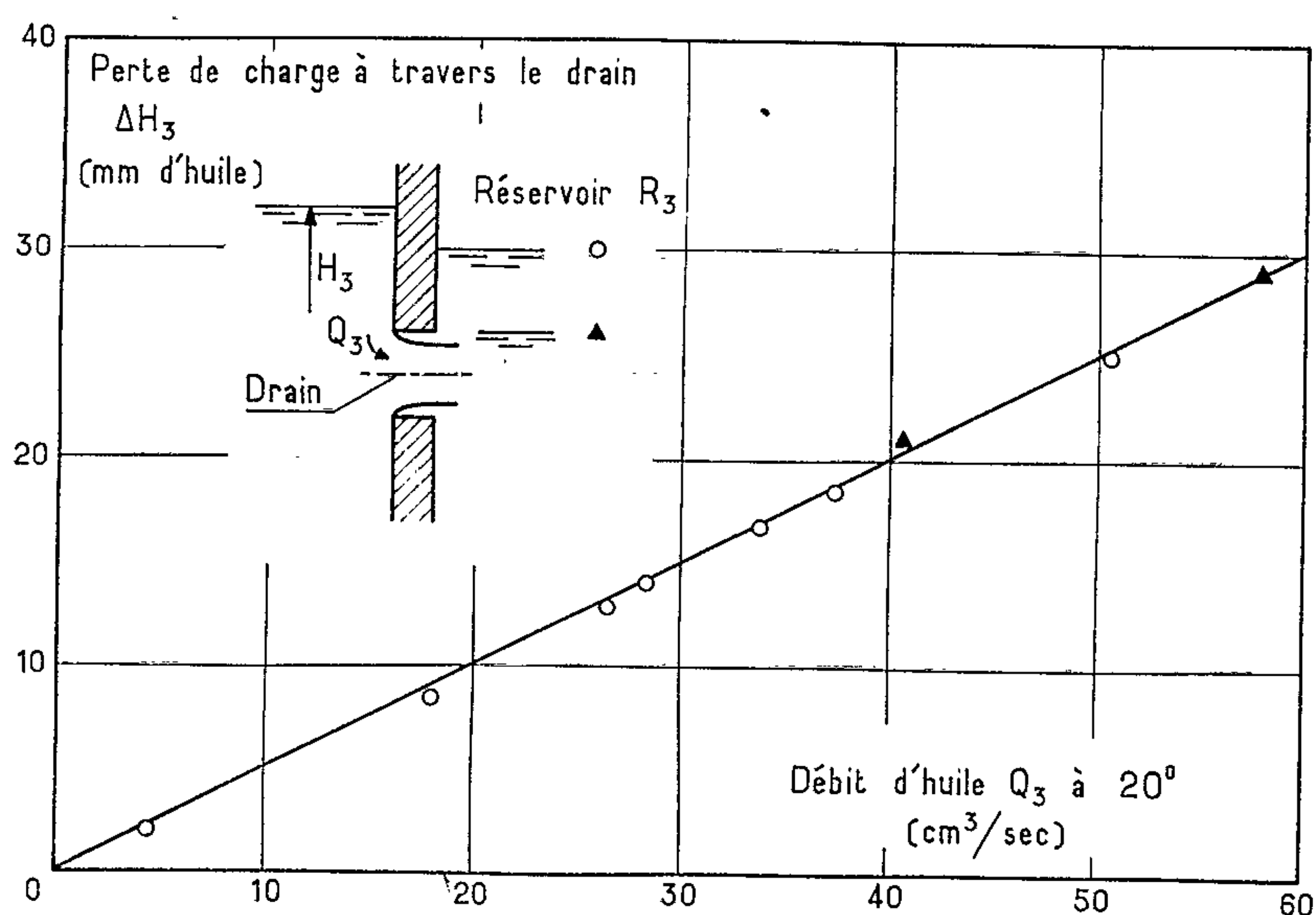


Fig. 4.

statiques A_1, A_2, A_3, A_4, ménagées à travers la paroi antérieure du modèle, à l'entrée du drain, et d'autre part le réservoir de restitution R_3. La figure 4 montre qu'on obtient une relation linéaire entre la perte de charge et le débit de liquide, ramené à une température de 20°C après correction de viscosité.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur la propagation d'une onde survenant à la suite d'une rupture de barrage dans une vallée.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro**, **Louis Castex** et **Serge Bacquie**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente ([1]), deux des auteurs avaient étudié l'influence de quelques paramètres sur la propagation d'une onde de crue survenant à la suite de la rupture totale ou partielle d'un barrage édifié dans une vallée encaissée.

Dans ces vallées, on peut rencontrer des élargissements brusques par suite de mouvements naturels de terrain, d'érosion glaciaire ou de retenues artificielles.

Les caractéristiques générales du modèle ayant été conservées nous avons étudié l'influence de divers élargissements de volumes respectifs : n° 1, 17 millions de mètres cubes; n° 2, 87 millions de mètres cubes; n° 3, 50 millions de mètres cubes.

Quand l'onde de submersion pénètre dans l'élargissement, le front s'étale, sa hauteur et sa célérité diminuent. Au goulet de sortie, des ondes réfléchies donnent naissance à un ressaut en direction de l'amont.

Lorsqu'il existe un débit initial, le front d'onde de célérité C semble se propager sur le tapis d'eau de vitesse U selon une loi $V = KU + C$,

$$K = \frac{b}{B}$$

b, largeur de la retenue initiale;
B, largeur de la retenue à l'altitude considérée H_0.

Les cas suivants précisent la validité de cette relation en ce qui concerne nos expériences, les écarts étant inférieurs dans tous les cas à 6 %.

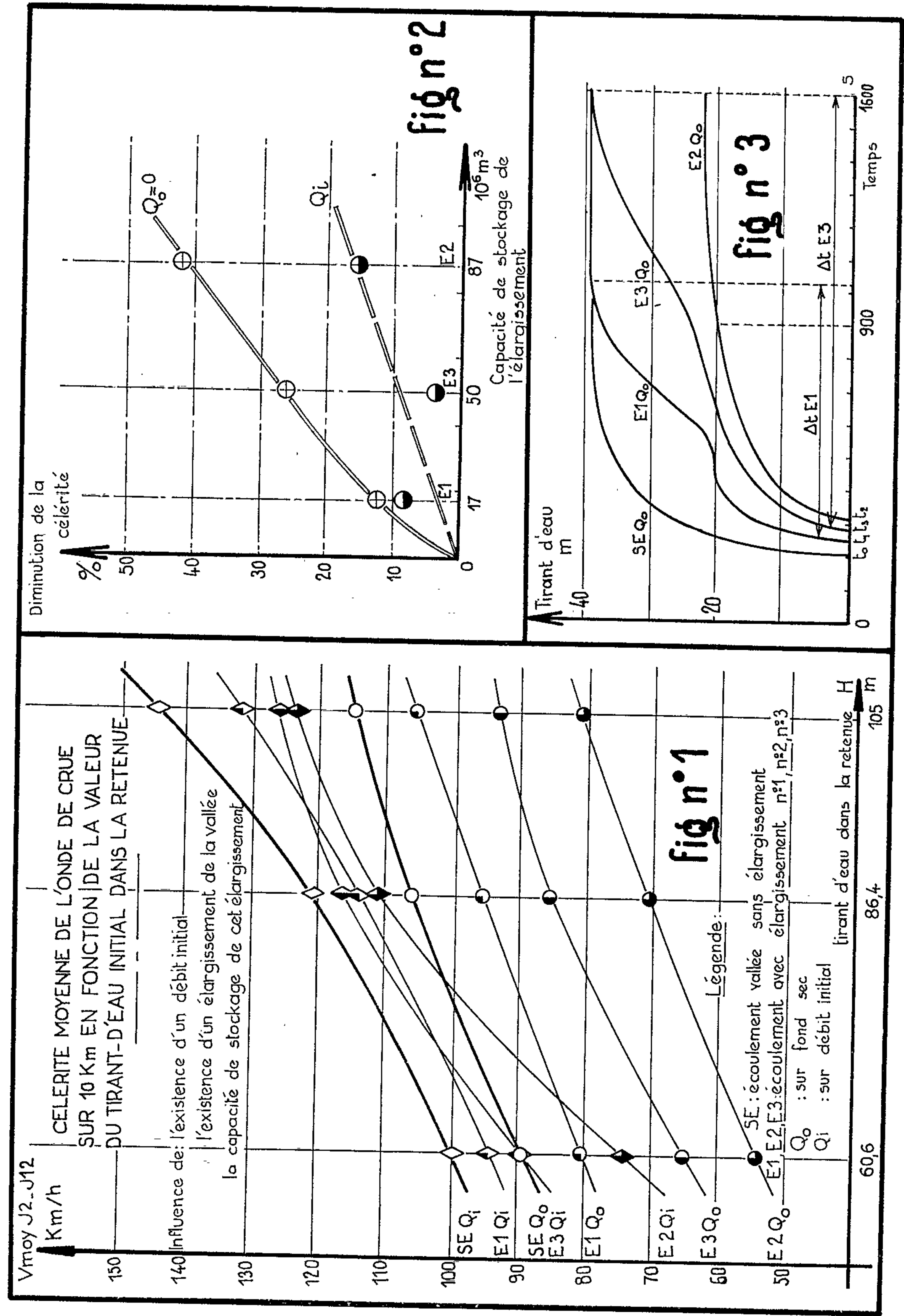
H_0 (m).	Q_0 (m^3/s).	$V_{exp.}$ (km/h).	$V_{th.}$ (km/h).	Écart (%).
105	16 800	143,6	137,6	−4,3
86,4	7 800	126,9	125,1	+3,4
60,6	2 340	100,3	94,7	−5,9

Une étude détaillée des régimes d'écoulement a été effectuée en considérant les diverses valeurs du nombre de Froude

$$F = \frac{V^2}{gH_m},$$

H_m étant la hauteur moyenne.

On passe du régime torrentiel de la vallée au régime fluvial de l'élargissement à la traversée d'une section critique où $H_m = H_c$: à la sortie, le régime demeure fluvial par suite de la présence du ressaut, puis devient à nouveau torrentiel. La position de la section critique est très variable


fig n°2
Diminution de la célérité
%
50
40
30
20
10
0
Q₀=0
Qi
E1
E3
E2
17
50
87
10⁶ m³
Capacité de stockage de l'élargissement
fig n°3
Tirant d'eau m
40
20
0
SE Q₀
E1 Q₀
E3 Q₀
E2 Q₀
Δt E1
Δt E3
900
1600
Temps
fig n°1
Vmoy J2_J12 Km/h
CELERITE MOYENNE DE L'ONDE DE CRUE SUR 10 Km EN FONCTION DE LA VALEUR DU TIRANT-D'EAU INITIAL DANS LA RETENUE
Influence de: l'existence d'un débit initial
l'existence d'un élargissement de la vallée
la capacité de stockage de cet élargissement
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
SE Qi
E1 Qi
SE Q₀
E3 Qi
E1 Q₀
E 2 Qi
E 3 Q₀
E 2 Q₀
Légende:
SE : écoulement vallée sans élargissement
E1, E2, E3: écoulement avec élargissement n°1, n°2, n°3
Q₀ : sur fond sec
Qi : sur débit initial
60,6
86,4
105
tirant d'eau dans la retenue H m

suivant l'élargissement considéré. La célérité de l'onde a été déterminée en fonction des divers paramètres les plus importants :

— existence d'un débit initial Q_i;

— valeur du tirant d'eau initial H_0 dans la retenue;

— dimensions de l'élargissement.

La figure 1 donne la célérité moyenne en fonction de ces divers éléments.

La figure 2 traduit la diminution de la valeur de la célérité à la traversée de l'élargissement en comparaison avec la vitesse moyenne de propagation dans la vallée.

En ce qui concerne le tirant d'eau, on note un amortissement très important au cours de la traversée de l'élargissement.

Cette atténuation se maintient à l'aval de l'élargissement d'une manière très importante et qui croît évidemment avec la capacité de la singularité. La figure 3 donne quelques valeurs qui précisent ces résultats importants.

On remarque que, pour l'élargissement le plus important (n° 2), la diminution est telle que les niveaux ne rejoignent pas les valeurs mesurées dans la vallée sans élargissement.

En conclusion, nos études permettent d'énoncer les conclusions suivantes applicables à des vallées dont la morphologie serait comparable à la vallée étudiée. Les célérités de l'ordre de 100 km/h subissent une diminution très sensible au passage et à l'aval d'élargissements importants.

Les hauteurs d'eau de l'ordre de plusieurs dizaines de mètres subissent une atténuation importante au passage et à l'aval de l'élargissement.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 7.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Répartition des contraintes sous une fondation dans l'hypothèse de la plasticité parfaite.* Note (*) de M. **Pierre Stutz**, transmise par M. Albert Caquot.

Une fondation rigide, de largeur B, de longueur infinie perpendiculairement au plan de sa coupe transversale (problème à deux dimensions), est enfoncée à une profondeur D dans le sol; celui-ci est homogène, de poids spécifique γ, d'angle de frottement interne ρ. L'angle de frottement sol-fondation est δ_2, tel que : $0 \leqq \delta_2 \leqq \rho$.

Le sol au-dessus du plan horizontal passant par la base de la fondation agit comme une surcharge uniforme et normale égale à γD. Nous supposons qu'au-dessous de ce plan, l'équilibre limite est atteint.

Détermination des contraintes sous la fondation. — Partant de la frontière OE, où les contraintes sont uniformes et normales, égales à γD, nous calculons les contraintes en chaque point des zones en équilibre limite, en résolvant le système d'équations aux dérivées partielles du type hyperbolique de W. W. Sokolovsky [1] :

$$\frac{\partial\xi}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2}+\mu\right)\frac{\partial\xi}{\partial y} = a(\rho, x, y, \xi, \eta),$$
$$\frac{\partial\eta}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2}-\mu\right)\frac{\partial\eta}{\partial y} = b(\rho, x, y, \xi, \eta),$$

avec : $\mu = \pi/4 - \rho/2$;

$$\left.\begin{matrix}\xi\\ \eta\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}\operatorname{cotg}\rho\log\sigma \pm \varphi,$$
$$\left.\begin{matrix}a\\ b\end{matrix}\right\} = \frac{X\sin(\varphi\mp\mu) - Y\cos(\varphi\mp\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi\pm\mu)},$$

X et Y étant les composantes des forces de volume. Dans le cas du milieu pesant abordé ici : $X = 1$; $Y = 0$;

σ la contrainte moyenne $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, σ_1 et σ_2 étant les contraintes principales;

φ l'inclinaison de la contrainte principale majeure sur l'axe des x.

Les calculs sont faits en variables adimensionnelles, la contrainte de référence étant $\sigma_0 = \gamma$D.

La symétrie du problème impose que les caractéristiques coupent l'axe ZZ' sous l'angle μ, φ prenant la valeur zéro le long de cet axe, confondu avec la direction de la contrainte principale majeure.

Le réseau de caractéristiques présente les zones distinctes :

Zone I : (ODE), régulière, où l'équilibre limite est celui de Rankine, limitée par la caractéristique OD de la deuxième famille.

Zone II : Zone de raccordement présentant en O une singularité de Prandtl. Deux cas peuvent se présenter :

1. Parmi toutes les caractéristiques passant par O, correspondant à une variation de φ le long de la caractéristique dégénérée en O (de la

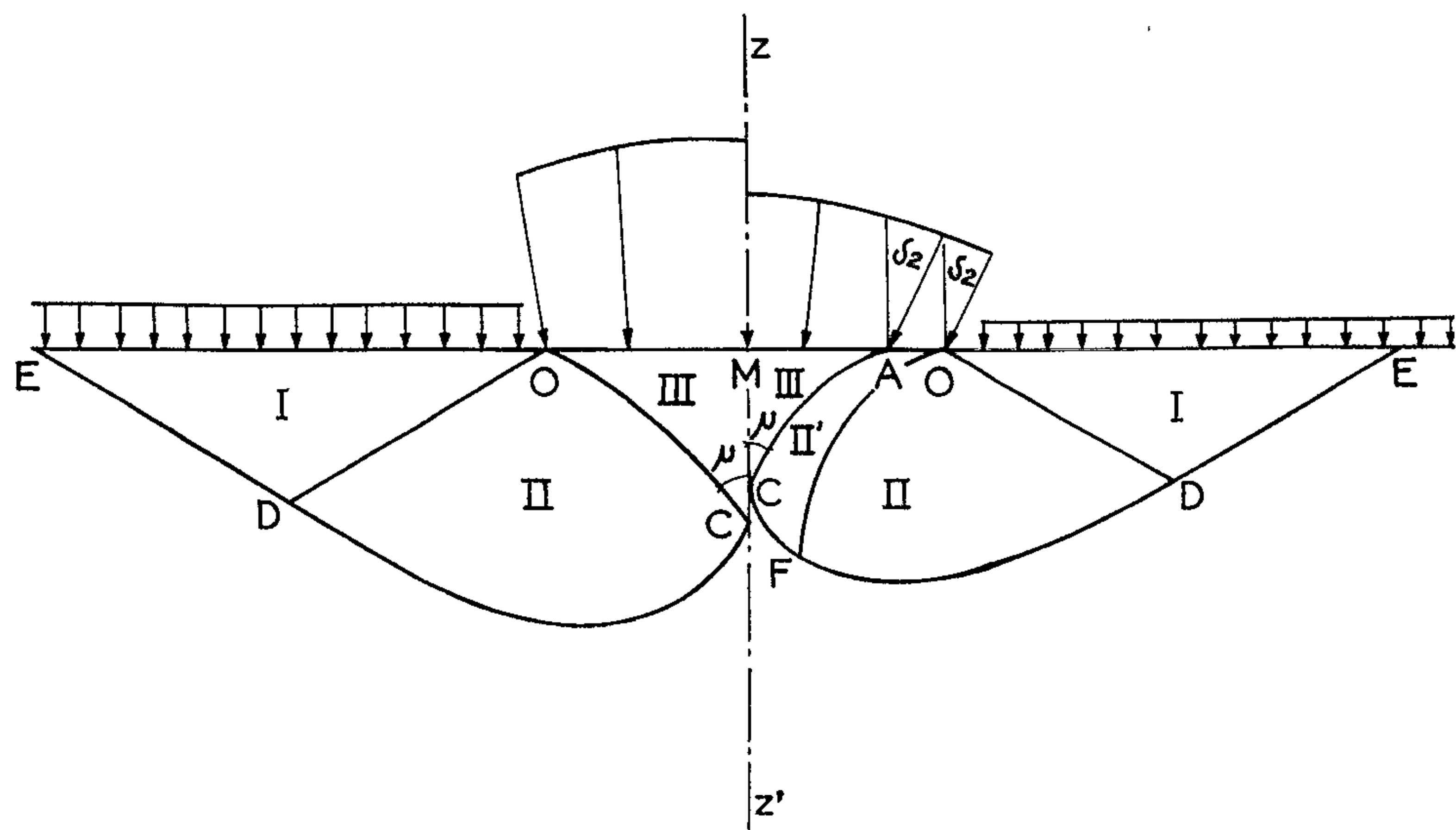


Fig. 1 et 2. — Schémas des solutions.

première famille), de $\varphi_{1,0} = \pi/2$ à $\varphi_{2,0} = \delta_2/2 + (1/2) \arcsin (\sin \delta_2/\sin \rho)$, il existe une caractéristique OC coupant ZZ′ sous l'angle μ. Dans ce cas, la zone II sera limitée par cette caractéristique (zone ODC) (*fig.* 1).

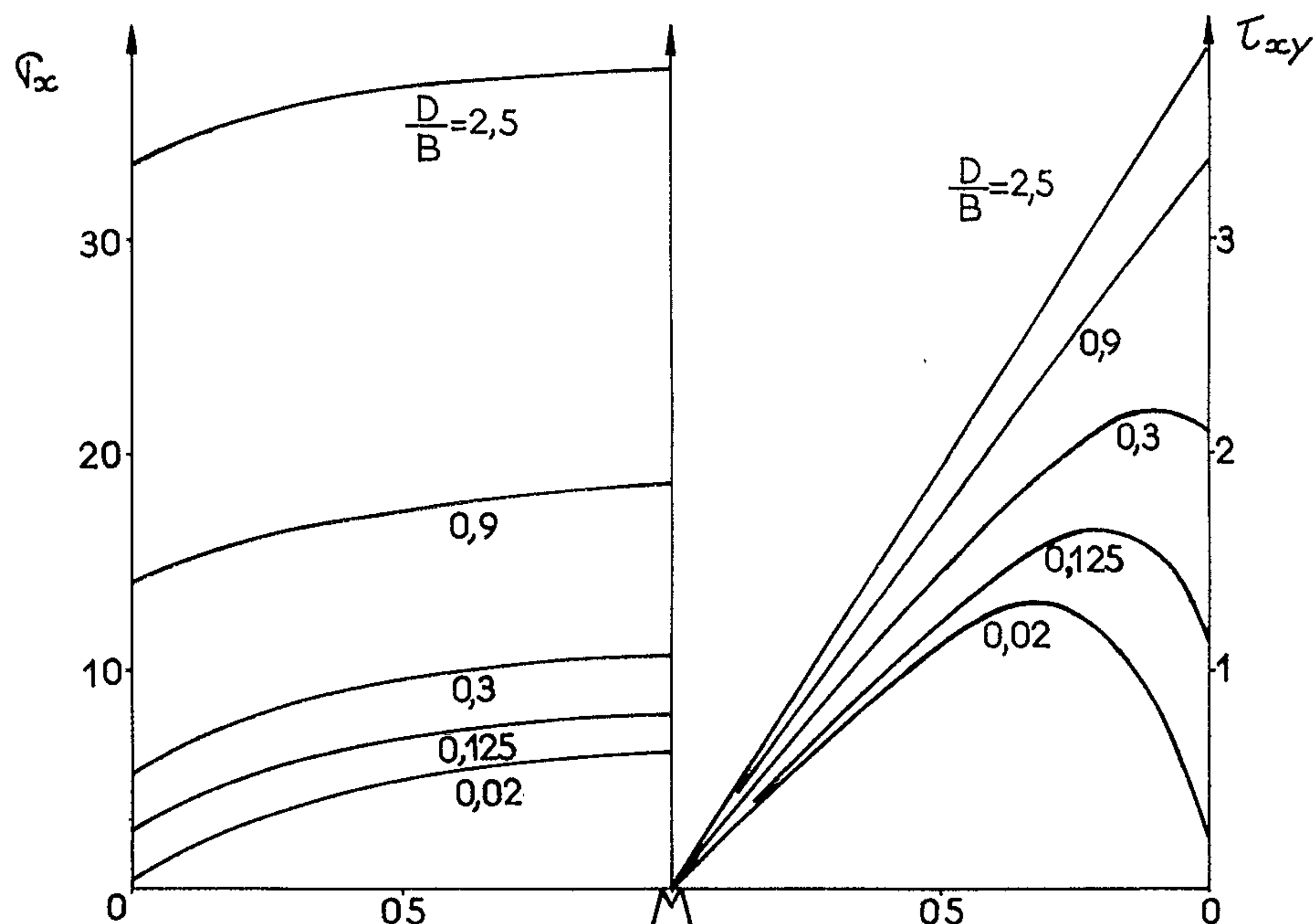


Fig. 3. — Répartitions des composantes normales et tangentielles des contraintes sous une fondation rigide et rugueuse pour $\rho = 26°$.

L'inclinaison de la contrainte en O, sous la fondation, est déterminée par le choix de OC.

2. Il n'existe pas de caractéristique du saut de Prandtl coupant ZZ' sous l'angle μ. Nous limitons alors la zone II par la dernière caractéristique de saut, soit OF (*fig.* 2). L'inclinaison des contraintes, sous la partie OA de la fondation, est alors maximale, égale à δ_2.

La solution dans la zone II' est celle du problème classique des fondations; la zone est limitée par la caractéristique AC qui coupe ZZ' sous l'angle μ, dont nous admettons l'existence.

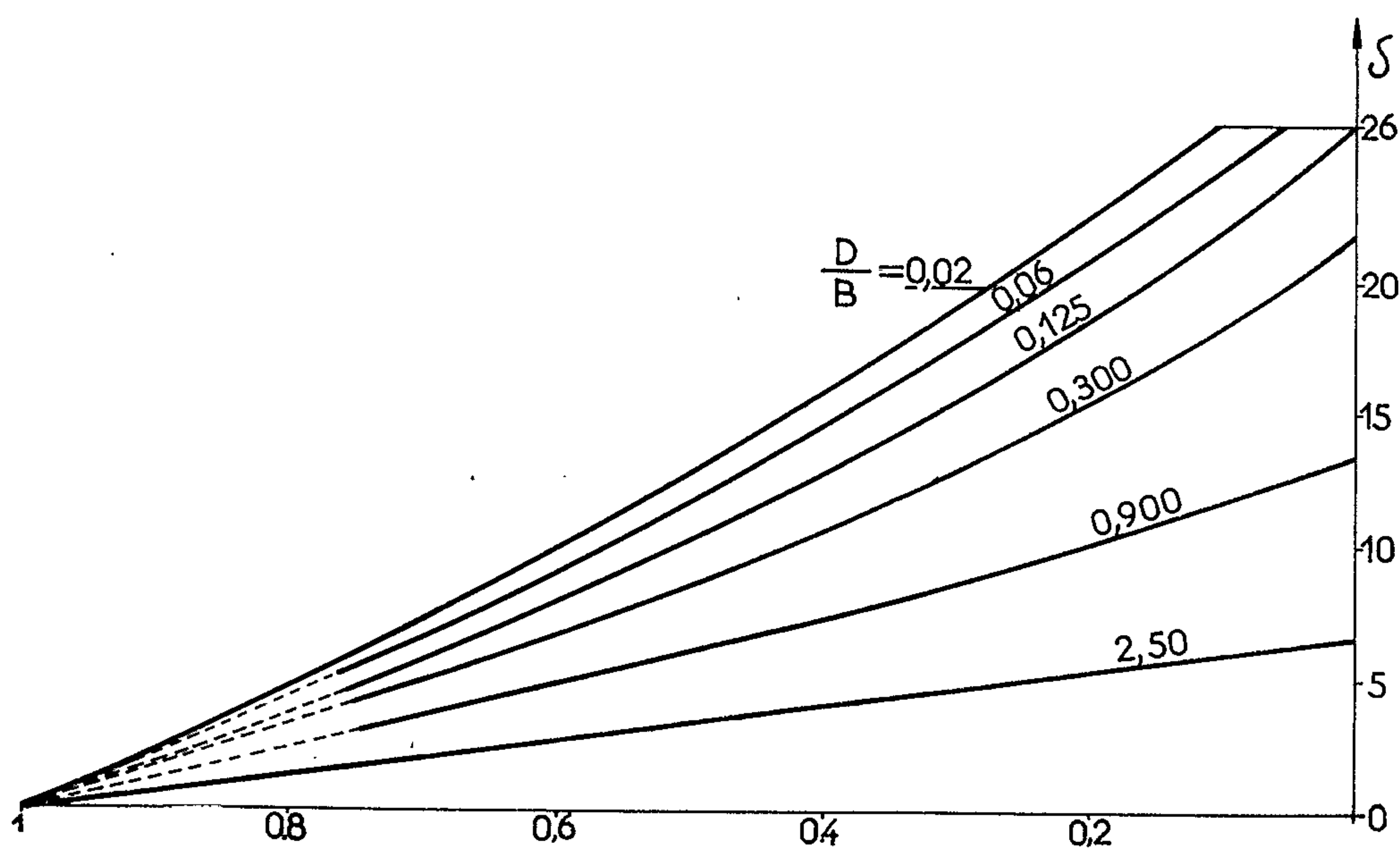


Fig. 4. — Inclinaisons des contraintes sous la fondation.

Zone III : Cette zone est limitée par la caractéristique OC (solution 1) ou AC (solution 2), le long de laquelle σ et φ sont connus, et par le segment CM de ZZ', le long duquel $\varphi = 0$. La répartition des contraintes dans cette zone est fournie par la solution du problème de Cauchy de type 3.

Le schéma proposé diffère de celui de Sokolovsky, en ce que l'inclinaison des contraintes sur OM n'est pas imposée *a priori*, et par l'existence de la zone (II') dans le cas 2 ci-dessus. Seule, l'expérience permet de décider du choix entre le schéma de Sokolovsky et le nôtre. Notons, qu'au point de vue théorique, notre schéma donne une répartition régulière des contraintes sous la fondation, qui ne présente pas de singularité en M.

Pour une fondation parfaitement lisse ($\delta_2 = 0$), la zone III n'existe plus. Le réseau est celui de la figure 2, où C et A sont confondus au centre de la fondation en M.

Exemple numérique. — Nous avons calculé, en construisant point par point le réseau des caractéristiques, la répartition des contraintes sous

une fondation enfoncée à une profondeur relative D/B dans un sol d'angle de frottement interne égal à $\rho = 26^{\circ}$:

Les graphiques 3 donnent les variations, le long de OM (paramétrés par l'enfoncement relatif D/B), des contraintes normales et tangentielles.

Le graphique 4 donne la variation de l'inclinaison δ des contraintes sous la base OM; nous voyons que pour $D/B = 0,125$ (et pour $\rho = 26^{\circ}$), le frottement limite δ_2 n'est pas atteint; l'inclinaison des contraintes diminue rapidement avec l'enfoncement, et sa répartition tend à devenir linéaire.

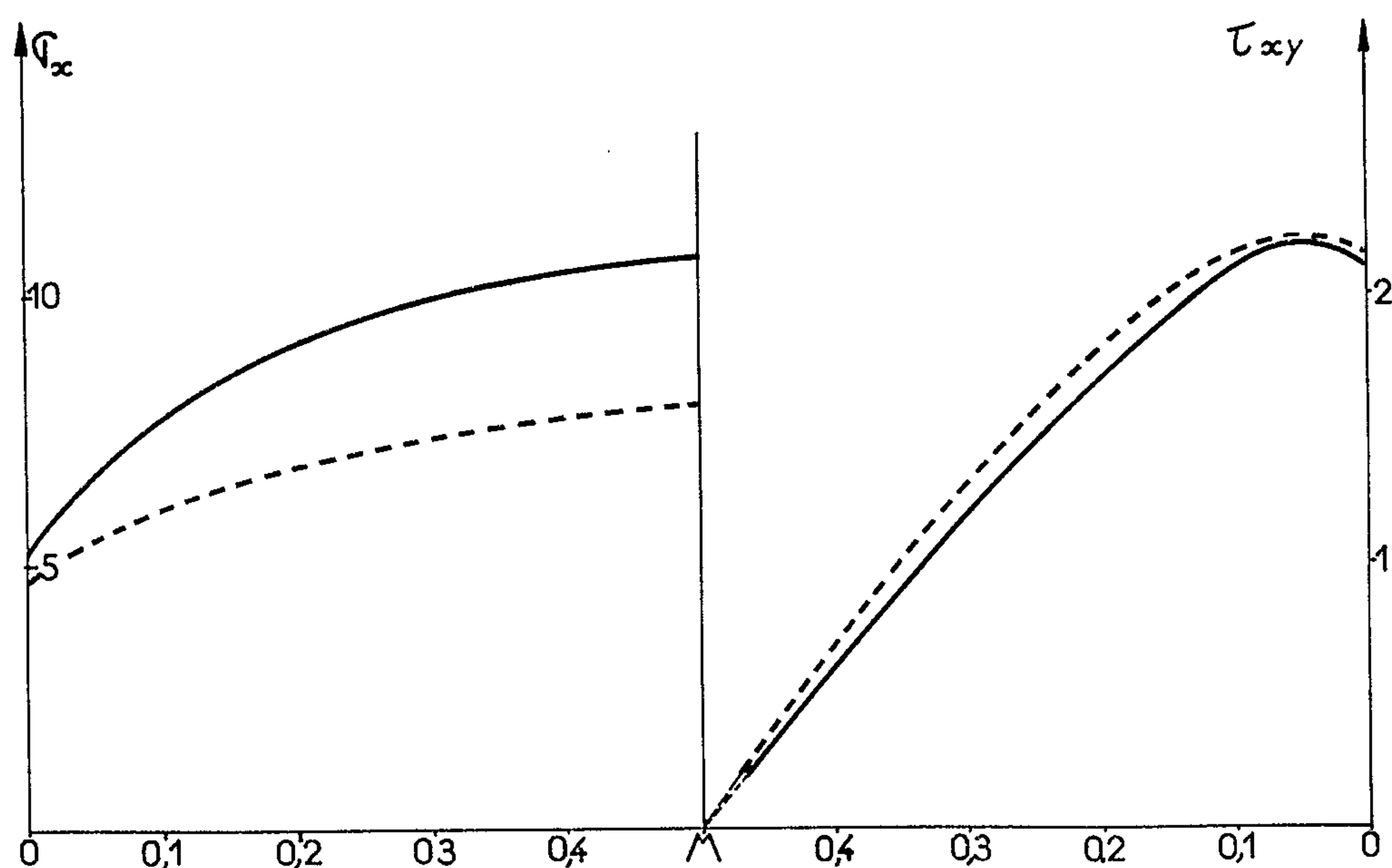


Fig. 5. — Répartitions des contraintes.
——— Calculée;
- - - - - - - Expérimentale.
$\rho = 26^{\circ}$, $\gamma_d = 2,2$ g/cm^3, D/B = 0,3.

Les résultats des expériences de J. Turpin ([2]), sur un modèle analogique composé d'un empilement de rouleaux ([3]) dont les caractéristiques étaient $\rho = 26^{\circ}$, $\gamma_d = 2,2$ g/cm^3, ont été comparés sur le graphique V aux résultats précédents. La correspondance nous semble bonne pour les composantes tangentielles, un écart sensible apparaissant pour les composantes normales.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) W. W. Sokolovsky, *Statics of soil media*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960 (1re édit., Moscou, 1942).

([2]) J. Turpin, *Contribution à l'étude de la répartition des contraintes sous une fondation plane rugueuse en milieu bidimensionnel pulvérulent*, *Thèse de Troisième Cycle*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1963.

([3]) G. Schneebeli, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 125.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Calcul de l'intensité et de la polarisation des raies interdites de la Couronne en présence d'un champ magnétique non radial.* Note (*) de M. **Pierre Charvin**, présentée par M. André Lallemand.

On calcule l'intensité et la polarisation des raies interdites en présence d'un champ magnétique d'orientation quelconque. On montre que ces quantités ne doivent pratiquement pas dépendre de l'intensité du champ, mais uniquement de son orientation. Le vecteur privilégié n'est généralement plus radial et, dans les cas simples, la recherche de ce vecteur fournit la direction du champ magnétique en projection sur le plan perpendiculaire à la ligne de visée.

Pour étendre des résultats antérieurs ([1]) au cas d'un champ non radial, nous examinerons d'abord l'expression de la corrélation angulaire W liant les photons absorbés, de direction de propagation $\vec{k}'$, aux photons émis suivant $\vec{k}''$. Cette expression est donnée, d'après G. Goertzel ([2]), par

$$(1)\quad W(\vec{k}', \vec{e}'; \vec{k}'', \vec{e}'') = \sum_{q,r,r',q'} \frac{(m_q | H' | n_r)\,(n_r | H'' | m_{q'})^*\,(m_q | H' | n_{r'})^*\,(n_{r'} | H'' | m_{q'})}{1 - \dfrac{i\tau(E_{n_r} - E_{n_{r'}})}{\hbar}},$$

$\vec{e}'$ et $\vec{e}''$ désignant les polarisations respectives des photons absorbés et émis; les m_q et les n_r les sous-niveaux du niveau initial (et final) m, et du niveau excité n. Comme nous nous limitons à nouveau au cas des isotopes de spin nucléaire nul, et que le champ $\mathcal{H}$ est supposé ne varier que lentement dans l'élément de volume considéré, les m_q et les n_r ne sont autres que les sous-niveaux Zeeman de m et n. τ désigne enfin la durée de vie de l'état excité.

Prenons donc la direction du champ comme axe de quantification. Les sous-niveaux n_r ne diffèrent entre eux que par la valeur de leur quantum magnétique r. On a, pour deux sous-niveaux consécutifs tels que $r - r' = 1$,

$$\frac{\tau}{\hbar}(E_{n_r} - E_{n_{r'}}) = \tau \frac{g\mu}{\hbar} \mathcal{H},$$

g étant le facteur de Landé du niveau n et μ le magnéton de Bohr. Dans le cas de la raie verte $^2P^0_{3/2} - {}^2P^0_{1/2}$ de Fe XIV, $g = 4/3$ et

$$\tau \frac{g\mu}{\hbar} \mathcal{H} = 1{,}95 \, . \, 10^5 \mathcal{H} \qquad (\mathcal{H} \text{ en œrsteds}),$$

avec $\tau = 1/60$ s. Il suffit donc d'un champ de 10^{-4} Oe pour que l'écart entre deux sous-niveaux consécutifs soit très supérieur à la largeur naturelle de la raie. Il ne peut y avoir dans ces conditions qu'une très faible interférence entre les processus impliquant des sous-niveaux n_r et $n_{r'}$ distincts, et la corrélation ne diffère pratiquement de zéro que lorsque $r' = r$.

Nous appuyant sur diverses évaluations de l'intensité du champ coronal [([3]), ([4])], et sur les mesures du champ magnétique interplané-

taire [5], nous supposerons que l'intensité est toujours supérieure à 10^{-4} Oe, par exemple, dans les régions visibles en émission. Nous pourrons donc ramener W à la forme suivante :

$$(2) \qquad W(\vec{k}', \vec{e}'; \vec{k}'', \vec{e}'') = \sum_{q,r,q'} |(m_q | H' | n_r)|^2 . |(n_r | H'' | m_{q'})|^2,$$

approximation d'autant meilleure que le champ magnétique est plus intense. Notons de plus que la séparation des sous-niveaux reste suffisamment faible, même pour un champ de 100 Oe, pour que nous puissions confondre les fréquences des diverses transitions en une fréquence unique $\nu_{n,m}$.

Il est maintenant possible de calculer les paramètres de Stokes de la vibration émise, d'une façon semblable à celle utilisée par D.R. Hamilton [6] en absence de champ magnétique. Mais on ne peut tenir compte ainsi des collisions, ni des autres niveaux de l'atome, ni du fait que le champ de rayonnement excitateur possède, outre une composante plane, une composante équivalente à un champ isotrope. Il paraît donc préférable de s'appuyer sur l'indépendance des phases des divers processus élémentaires, visible en (2) : la radiation émise ne dépend que de la population n_r des sous-niveaux n_r, et ceux-ci sont peuplés indépendamment l'un de l'autre. Nous calculerons donc à nouveau les populations n_r à partir du bilan détaillé relatif à chacun de ces sous-niveaux.

L'expression $|(m_q | H' | n_r)|^2$ représente, à un facteur de normalisation près, la probabilité d'une transition $m_q \to n_r$ pour un photon $(\vec{e}', \vec{k}')$. Utilisant l'hamiltonien classique, et négligeant les facteurs constants,

$$|(m_q | H' | n_r)|^2 = \left| \vec{e}' (\vec{M}'_{q,r} \times \vec{k}') \right|^2,$$

où $\vec{M}'_{q,r}$ est l'élément de matrice du moment dipolaire magnétique pour la transition $m_q \to n_r$. Dans un système orthonormé de vecteurs unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ ($\vec{k}$ parallèle au champ $\vec{\mathcal{H}}$) on peut écrire, en négligeant ici le signe

$$\vec{M}'_{q,r} = \sqrt{g^a_{q,r}}\, \vec{T}_{r-q},$$

où $g^a_{q,r}$ est la probabilité Zeeman pour l'absorption $m_q \to n_r$, et les $\vec{T}$ les vecteurs orthogonaux :

$$\vec{T}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{i} \pm i \vec{j}); \qquad \vec{T}_0 = \vec{k};$$

$\vec{e}'$ et $\vec{k}'$ étant deux vecteurs unitaires,

$$\left| \vec{e}' (\vec{M}'_{q,r} \times \vec{k}') \right|^2 = g^a_{q,r} \left| \vec{e}' (\vec{T}_{r-q} \times \vec{k}') \right|^2$$

représente maintenant la probabilité d'une absorption radiative $m_q \to n_r$ pour un état de polarisation $\vec{e}'$ des photons incidents, et pour une densité

de rayonnement unité. On note que $\left|\vec{e}'\left(\vec{T}_{r-q}\times\vec{k}'\right)\right|^2$ ne dépend pas du sous-niveau n_r, mais uniquement de la différence $(r - q) = 0$ ou ± 1.

L'onde excitatrice étant plane et naturelle, on tient compte de ses deux états de polarisation en la décomposant en deux circulaires inverses, remplaçant $\vec{e}'$ par

$$\vec{\varepsilon}' = e^{i\eta_+}\vec{T}'_+ + e^{i\eta_-}\vec{T}'_- \qquad \text{avec} \quad \vec{T}'_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\vec{i}' \pm i\vec{j}'\right)$$

dans un système de référence de vecteurs unitaires $\vec{i}'$, $\vec{j}'$, $\vec{k}'$. Les facteurs de phase réels η_+ et η_- sont ici aléatoires et indépendants. On passe du système $\vec{i}'$, $\vec{j}'$, $\vec{k}'$ au système $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ par une rotation d'angles d'Euler α, β, γ. La lumière incidente étant naturelle, les moyennes temporelles de $\left|\vec{\varepsilon}'\left(\vec{T}_{r-q}\times\vec{k}'\right)\right|^2$ ne dépendent en fait que de l'angle β entre les directions $\vec{k}'$ et $\vec{k}$. On obtient sans difficulté :

$$\overline{\left|\vec{\varepsilon}'\left(\vec{T}_\pm\times\vec{k}'\right)\right|^2} = \frac{\cos^2\beta + 1}{2}; \qquad \overline{\left|\vec{\varepsilon}'\left(\vec{T}_0\times\vec{k}'\right)\right|^2} = \sin^2\beta.$$

Nous sommes maintenant en mesure d'écrire le bilan détaillé relatif au sous-niveau n_r :

$$(3) \qquad P_r + \left[\frac{\cos^2\beta + 1}{2}\left(g^a_{r-1,r}m_{r-1} + g^a_{r+1,r}m_{r+1}\right) + \sin^2\beta\, g^a_{r,r}m_r\right](u^A - u^B)_{n,m} = D_r n_r.$$

Les populations n_r étant ainsi calculées pour l'axe de quantification $\vec{k}$, la vibration émise possède par rapport à cet axe des intensités $I''_{\parallel}$ et $I''_{\perp}$ formellement identiques aux intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ écrites par rapport à $\vec{k}'$ en absence de champ magnétique ([1]) (on néglige encore ici les émissions induites). Il suffit de donner à n_r sa nouvelle valeur extraite de (3) et de remplacer l'angle θ entre la direction d'observation $\vec{k}''$ et la direction de propagation $\vec{k}'$ par l'angle θ'' entre $\vec{k}''$ et le champ magnétique. On note en particulier que les intensités $I''_{\parallel}$ et $I''_{\perp}$ respectivement mesurées dans le plan $\vec{k}$, $\vec{k}''$ et perpendiculairement à ce plan sont extrémales. Le paramètre de Stokes U s'annule pour ce couple d'orientations du polariseur.

Un champ magnétique non radial fait donc tourner le plan de la vibration privilégiée, et la recherche de celle-ci fournit, si l'on n'est pas gêné par des effets d'intégration sur la ligne de visée, la direction du champ $\mathcal{H}$ en projection sur le plan perpendiculaire à la ligne de visée. Ceci du moins lorsque l'angle β n'est pas trop élevé. Dans le cas contraire, il peut y avoir ambiguïté. Notons de plus que, le polariseur transmettant d'abord la vibration contenue dans le plan $\vec{k}'$, $\vec{k}''$, la mesure de l'angle Φ dont il faut le faire tourner pour obtenir $I''_{\parallel}$ fournit une relation entre les angles θ, θ'' et β :

$$\cos\Phi = \frac{\cos\beta - \cos\theta\cos\theta''}{\sin\theta\sin\theta''}.$$

Compte tenu du fait que l'angle θ est souvent proche de 90° et que θ'' n'est pas très petit lorsque la polarisation est appréciable, cette relation peut aider à lever l'ambiguïté déjà signalée.

Explicitons enfin $(I''_{\parallel} - I''_{\perp})$ et $(I''_{\parallel} + I''_{\perp})$ dans le cas où P_r, D_r et m_r sont indépendants du sous-niveau n_r, ce qui est pratiquement le cas pour la raie verte :

$$I''_{\parallel} - I''_{\perp} = \frac{h\nu_{n,m}}{16\pi}\,\frac{A_{n,m}}{D_r}\,N_m B_{m,n}(u^A - u^B)_{n,m}\,\frac{3}{2}\,(9A - 1)\,(3\cos^2\beta - 1)\sin^2\theta'',$$

$$I''_{\parallel} + I''_{\perp} = \frac{h\nu_{n,m}}{16\pi}\,\frac{A_{n,m}}{D_r}\left\{4P + 3N_m B_{m,n}(u^A - u^B)_{n,m} \times \frac{6(1 - A) + (9A - 1)[\sin^2\beta + \cos^2\theta''(3\cos^2\beta - 1)]}{2}\right\}.$$

L'intensité totale peut donc être légèrement augmentée par rapport au cas du champ radial avec $\theta = 90°$. La polarisation peut par contre être nettement réduite. On voit en particulier qu'elle s'annule, en changeant de signe, pour la valeur connue [7] $|\beta| = 54°45'$. L'approximation (2) est donc en principe mise en défaut autour de ces orientations particulières du champ. En fait, ayant utilisé l'expression complète (1) de W, nous avons calculé les paramètres de Stokes de la vibration émise pour une onde incidente plane : nous avons trouvé que la polarisation résiduelle due aux termes négligés est au maximum, pour la raie verte, de 1% pour un champ de 10^{-4} Oe, ce qui justifie entièrement l'approximation utilisée.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Charvin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1155.
(2) G. Gœrtzel, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 897.
(3) C. de Jager, in *Handbuch der Physik*, Springer, Berlin, 52, 1959, p. 245, 269 et 321.
(4) E. R. Mustel, *Astron. Zhur.*, 37, 1960, p. 403.
(5) P. J. Coleman Jr., L. Davis et C. P. Sonett, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 43.
(6) D. R. Hamilton, *Ap. J.*, 106, 1947, p. 457.
(7) A. C. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, University Press, Cambridge, 1934, p. 275.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Théorie quantique des phénomènes non isothermes par la méthode du gain moyen d'énergie généralisée.* Note (*) de M. **Jean Tavernier** et M. **Daniel Calecki**, présentée par M. Alfred Kastler.

Méthode de traitement des phénomènes galvanothermomagnétiques en théorie quantique par la méthode du gain moyen d'énergie. Expression de l'opérateur densité à tous les ordres par rapport aux champs électrique et magnétique.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré la possibilité de définir un opérateur gain d'énergie ΔH tel que l'opérateur densité décrivant les phénomènes isothermes prenne la forme

$$\rho = \begin{cases} \dfrac{\exp - \beta(H - \Delta H)}{\operatorname{Tr} \exp - \beta H} & \text{en statistique de Maxwell-Boltzmann (M. B.)}; \\ \dfrac{1}{1 + \exp \beta(H - \Delta H - \xi)} & \text{en statistique de Fermi-Dirac (F. D.)}, \end{cases}$$

avec $\beta = (1/kT)$, ξ énergie de Fermi et H hamiltonien du système tenant compte de l'énergie d'interaction avec le thermostat.

Nous généralisons maintenant ces résultats aux phénomènes non isothermes. Supposons qu'à l'instant $t = 0$, le système soit en chaque point à l'équilibre thermique; l'opérateur densité à cet instant initial s'écrit alors

$$\rho_0(\vec{r}) = \begin{cases} \dfrac{\exp - \{\beta(\vec{r}) H\}}{\operatorname{Tr} \exp - \{\beta(\vec{r}) H\}} & \text{en statistique de M. B.}; \\ \dfrac{1}{1 + \exp \{\beta(\vec{r}) [H - \xi(\vec{r})]\}} & \text{en statistique de F. D.} \end{cases}$$

(Nous utilisons la notation : $\{A, B\} = 1/2\ [AB + BA]$.)

Appliquons alors une force caractérisée par un hamiltonien de la forme

$$H_F = f(t)\, A,$$

où $f(t)$ est une fonction scalaire du temps rendant compte de l'intensité de la force et A l'opérateur décrivant la nature de la force.

Le régime stationnaire est la limite pour $t \to \infty$ de la solution de l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = [H + H_F, \rho(\vec{r}, t)], \qquad \text{où} \quad \rho(\vec{r}, 0) = \rho_0(\vec{r}).$$

La méthode d'intégration de cette équation a été exposée dans la Note [1] et développée dans la référence [2]; nous trouvons

$$\rho(\vec{r}, t) = \exp \frac{1}{i\hbar} \int_{-t}^{0} dt' f(t' + t)\, A^{\times}(t') \exp \frac{1}{i\hbar} H^{\times} t [\rho_0(\vec{r})].$$

En utilisant les propriétés de l'algèbre des commutateurs, l'opérateur densité se transforme en

$$\rho(\vec{r}, t) = \begin{cases} \dfrac{1}{\mathrm{Tr}\exp - \{\beta(\vec{r})\,\mathrm{H}\}} \exp - \left[e^{\frac{1}{i\hbar}\int_{-t}^{0} dv f(v+t) \mathrm{A}^{\times}(v)} \{\beta(\vec{r}, t)\,\mathrm{H}\} \right] & \text{en statistique de M. B.;} \\[2ex] \dfrac{1}{1 + \exp\left[e^{\frac{1}{i\hbar}\int_{-t}^{0} dv f(v+t)\mathrm{A}^{\times}(v)} \{\beta(\vec{r}, t)[\mathrm{H} - \xi(\vec{r}, t)]\} \right]} & \text{en statistique de F. D.,} \end{cases}$$

où nous avons défini les opérateurs $\beta(\vec{r}, t)$ et $\xi(\vec{r}, t)$ par les relations

$$\beta(\vec{r}, t) = e^{\frac{1}{i\hbar}\mathrm{H}^{\times} t}[\beta(\vec{r})] \qquad \text{et} \qquad \xi(\vec{r}, t) = e^{\frac{1}{i\hbar}\mathrm{H}^{\times} t}[\xi(\vec{r})].$$

Nous pouvons faire apparaître à tous les ordres l'action de la force extérieure en écrivant $\rho(\vec{r}, t)$ sous la forme

$$\rho(\vec{r}, t) = \begin{cases} \dfrac{1}{\mathrm{Tr}\exp - \{\beta(\vec{r})\,\mathrm{H}\}} \exp - \{[\beta(\vec{r}, t) - \Delta\beta(\vec{r}, t)][\mathrm{H} - \Delta\mathrm{H}(\vec{r}, t)]\} & \text{en M. B.;} \\[2ex] \dfrac{1}{1 + \exp\{[\beta(\vec{r}, t) - \Delta\beta(\vec{r}, t)][\mathrm{H} - \xi(\vec{r}, t) - (\Delta\mathrm{H}(\vec{r}, t) - \Delta\xi(\vec{r}, t))]\}} & \text{en F. D.,} \end{cases}$$

où

$$\Delta\mathrm{H}(\vec{r}, t) = \sum_n \mathrm{U}_n^{\times}(\mathrm{H}); \qquad \Delta\beta(\vec{r}, t) = \sum_n \mathrm{U}_n^{\times} e^{\frac{\mathrm{H}^{\times}}{i\hbar} t}[\beta(\vec{r})];$$

$$\Delta\xi(\vec{r}, t) = \sum_n \mathrm{U}_n^{\times} e^{\frac{\mathrm{H}^{\times}}{i\hbar} t}[\xi(\vec{r})],$$

avec pour expression des $\mathrm{U}_n^{\times}$:

$$\mathrm{U}_n^{\times} = -\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{-t}^{0} dt_1 \ldots \int_{-t}^{t_{n-1}} dt_n f(t_1 + t)\,\mathrm{A}^{\times}(t_1) \ldots f(t_n + t)\,\mathrm{A}^{\times}(t_n).$$

Remarquons que dans les expressions de $\rho(\vec{r}, t)$: $\Delta\beta(\vec{r}, t)$ et $\Delta\xi(\vec{r}, t)$ sont, à l'ordre le plus bas, des termes du second degré en A et $\vec{\nabla}\beta$, tandis que $\beta(\vec{r}, t)$ et $\Delta\mathrm{H}(\vec{r}, t)$ sont des termes du premier degré.

Avant d'appliquer les résultats généraux au cas particulier d'une force extérieure d'origine électrique, dans l'approximation linéaire, nous allons modifier l'expression de $\beta(\vec{r}, t)$; ceci afin de retrouver les résultats de la théorie classique du gain moyen d'énergie développée dans le travail [3].

$\beta(\vec{r})$ est une fonction continue, bornée sur un compact; on peut donc la développer suivant l'expression

$$\beta(\vec{r}) = \sum_n a_n \vec{r}^{\otimes n},$$

où a_n est un tenseur d'ordre $3n$ et $r^{\otimes n}$ la puissance tensorielle $n^{\text{ième}}$ de $\vec{r}$.

Donc

$$\beta(\vec{r}, t) = \sum_n a_n e^{\frac{\text{H}^\times t}{i\hbar}} [\vec{r}^{\otimes n}] = \sum_n a_n \vec{r}(-t)^{\otimes n} = \beta[\vec{r}(-t)],$$

où nous avons défini l'opérateur $\vec{r}(t)$ par

$$\vec{r}(t) = e^{-\frac{1}{i\hbar}\text{H}^\times t} \vec{r}.$$

Nous pouvons alors introduire le libre parcours moyen $\vec{\Lambda}(t)$:

$$\vec{\Lambda}(t) = \int_{-t}^{0} dt' \vec{\text{V}}(t')$$

où $\vec{\text{V}}(t)$ est la représentation intermédiaire de l'opérateur vitesse.

Dans ces conditions,

$$\vec{r}(-t) = \vec{r} - \vec{\Lambda}(t)$$

et dans l'approximation des phénomènes linéaires, nous écrirons

$$\beta(\vec{r}, t) = \beta(\vec{r} - \vec{\Lambda}(t)) = \beta(\vec{r}) - \vec{\Lambda}(t).\vec{\nabla}_r\beta,$$
$$\Delta\text{H}(\vec{r}, t) = -q\vec{\text{E}}.\vec{\Lambda}(t).$$

Nous voyons donc que, comme dans ([3]), tout se passe comme si, l'électron faisant une collision au point $\vec{r}$, conservait la température du point $\vec{r}$ jusqu'à la prochaine collision au point $\vec{r} + \vec{\Lambda}$.

Dans un article ultérieur nous détaillerons cette théorie et son application au cas de certains phénomènes galvanothermomagnétiques.

(*) Séance du 20 juillet 1964.
([1]) J. Tavernier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4147.
([2]) *J. Phys. chem. Solids* (à paraître).
([3]) J. Tavernier, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 99.

(Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination des paramètres d'un plasma de césium à l'aide d'une sonde de Langmuir.* Note (*) de MM. **Eugène Dieulesaint** et **Jean-Baptiste Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons réalisé un tube diode muni d'une sonde de Langmuir et fournissant, par ionisation de contact, un plasma de césium. A partir des caractéristiques de sonde, nous avons déterminé la température, la densité électroniques et le potentiel du plasma. Nous en avons déduit la nature de la charge d'espace au voisinage des électrodes.

La diode est constituée, comme l'indique la figure 1, d'une enceinte céramique-métal contenant :

— un émetteur (A) en tantale de 10 mm de diamètre, entouré d'un anneau de garde, et chauffé par bombardement électronique;

— un collecteur (B) en kovar de 34 mm de diamètre placé à 2,5 mm de l'émetteur;

— une sonde (C) en kovar de 0,3 mm de diamètre recouverte latéralement d'une couche isolante d'alumine. La surface utile de la sonde est de 0,07 mm². Elle pénètre de 1 mm dans l'espace interélectrode par un trou percé au centre du collecteur;

— un réservoir contenant 1 g de césium pur. La température de ce réservoir détermine la pression de vapeur à l'intérieur de l'enceinte ([1]).

L'émetteur sert à la fois de source d'électrons et de source d'ions : les atomes neutres de césium qui frappent l'émetteur sont ionisés par effet de surface ([2]).

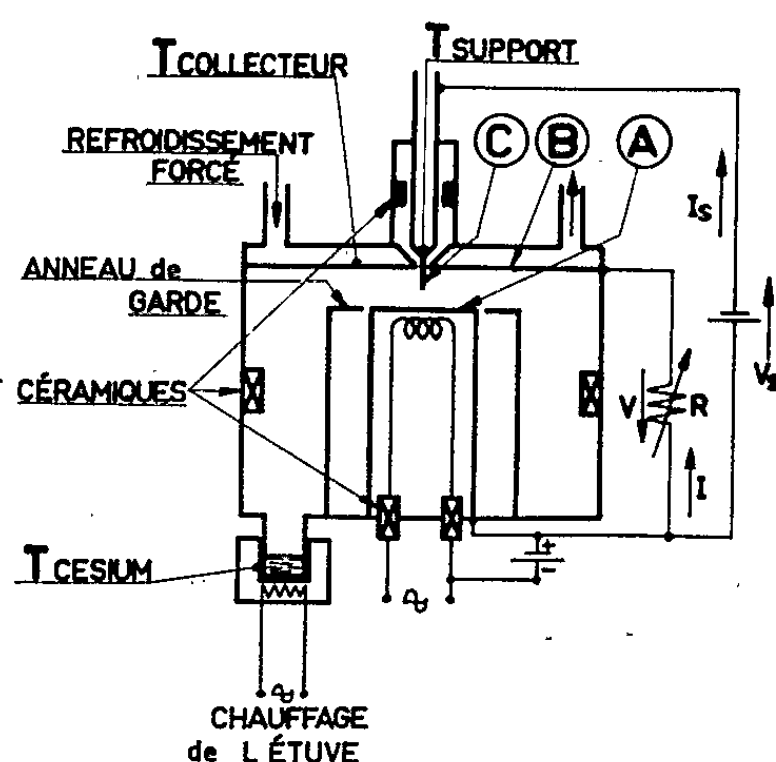
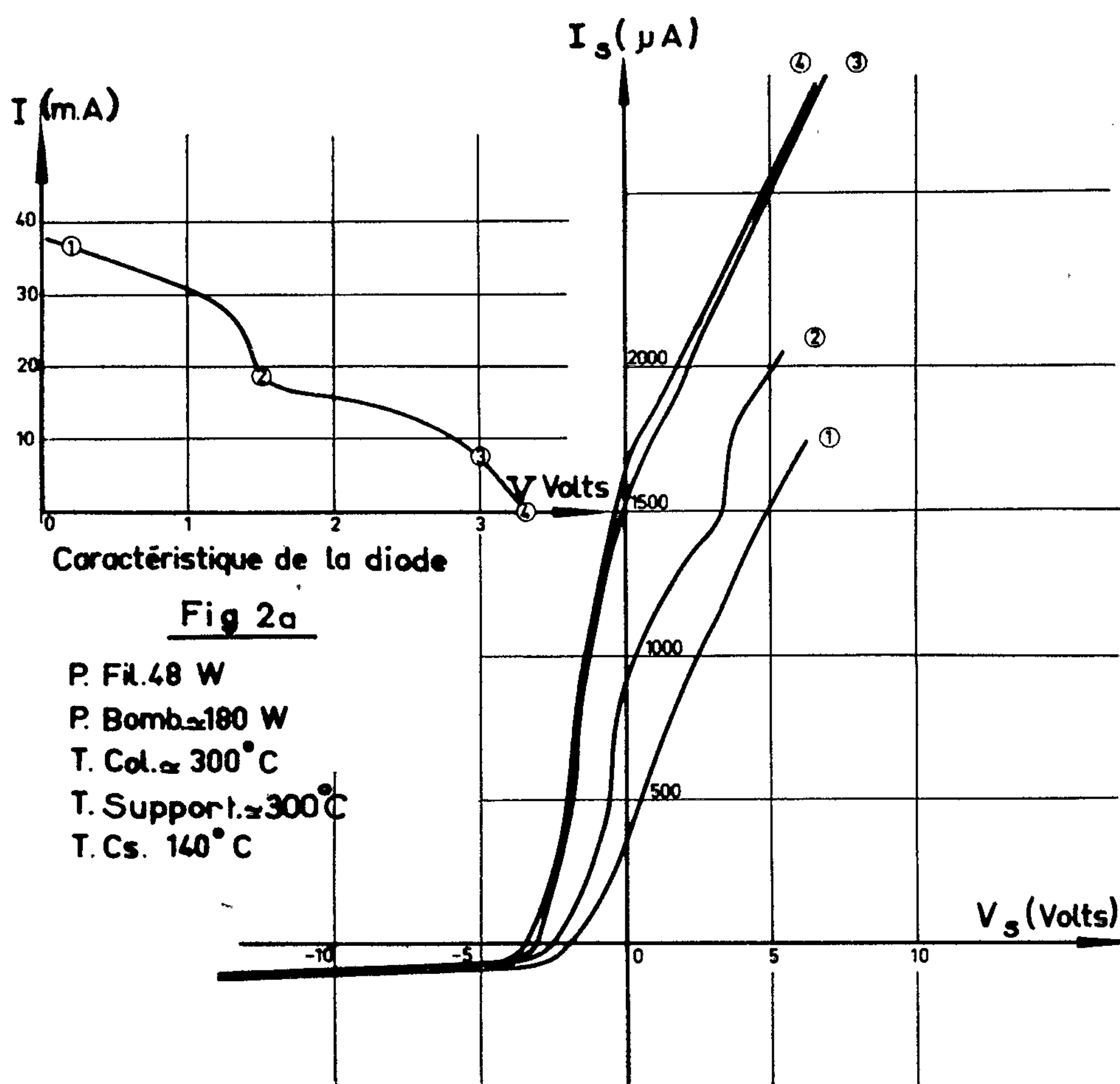


Fig. 1.

Les propriétés du plasma dépendent principalement de la température de l'émetteur et de la pression de césium. Nous avons constaté également que la température du collecteur dont dépend en partie celle de la sonde

en raison de la géométrie de la diode, avait une influence importante sur la forme des caractéristiques de sonde. Pour obtenir des résultats reproductibles ces températures doivent être connues et maintenues constantes.

La température de l'émetteur de l'ordre de 2 000° K est déduite du courant de saturation électronique mesuré avant l'introduction du césium,



Caractéristiques de sonde en différents points de fonctionnement de la diode.

lors d'une expérience préalable. Celles du réservoir de césium, comprise entre 80 et 150°C, et du collecteur, comprise entre 120 et 300°C, sont mesurées par des thermocouples qui commandent des systèmes de régulation. La température de la surface utile de la sonde est déduite, par un calcul de conductance thermique, de la température mesurée par un thermocouple qui pénètre dans sa tige support. La différence calculée entre ces deux températures est de l'ordre de 300°C, ce qui conduit, la température du support variant suivant le fonctionnement entre 120 et 300°C, à une température de sonde inférieure à 600°C. Dans ce cas [(2), (3)], le potentiel

de sortie de la sonde peut varier de quelques dixièmes de volt autour du potentiel de sortie du césium (1,8 V) qui recouvre alors la surface de la sonde.

Nous avons relevé des caractéristiques $I = F(V)$ de la diode pour différentes températures de césium. Un exemple en est donné sur la figure 2 *a* pour une température de césium de 140°C. Sur la figure 2 *b*, nous avons reproduit quatre caractéristiques de sonde $I_s = F(V_s)$ relevées aux quatre points de fonctionnement marqués sur la caractéristique de la diode.

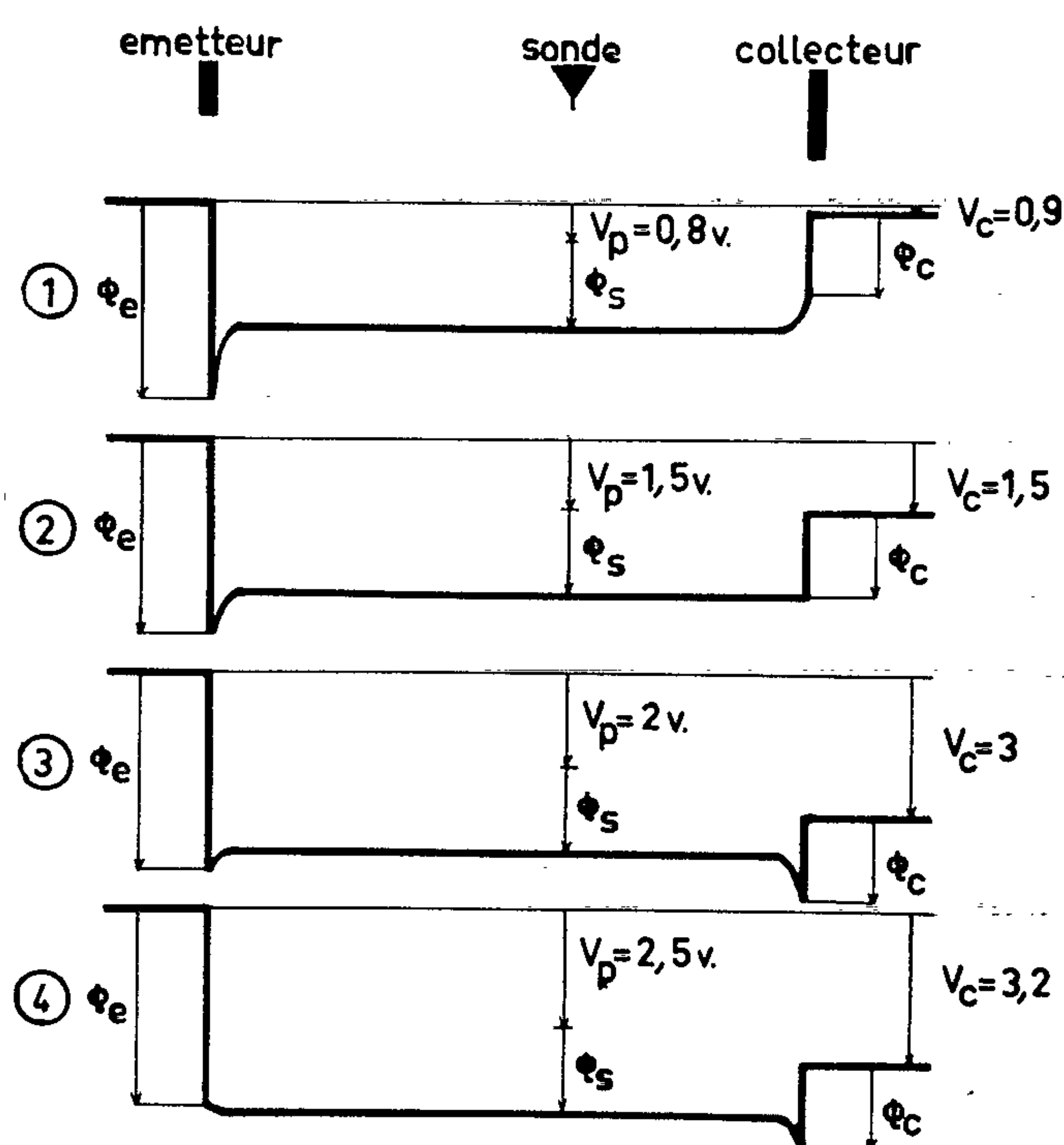


Fig. 3. — Diagramme de potentiel.

De ces caractéristiques, nous avons déduit, en attribuant à la sonde le potentiel de sortie de césium, la température, la densité électroniques et le potentiel du plasma. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau suivant :

	Point de fonctionnement.			
	1.	2.	3.	4.
Température électronique (°K)	6 200	4 300	4 100	3 900
Densité électronique (cm³)	$1,9.10^{11}$	$2,2.10^{11}$	$4,5.10^{11}$	$3,3.10^{11}$
Potentiel du plasma (V)	0,8	1,5	2	2,5

A partir des valeurs du potentiel de plasma ainsi obtenues, nous avons cherché l'allure générale de la distribution du potentiel dans l'espace interélectrode. En considérant le plasma comme équipotentiel, nous avons tracé les diagrammes de la figure 3. Pour tracer ces diagrammes, nous avons

supposé que le potentiel de sortie de l'émetteur était égal à 4,2 V, potentiel de sortie du tantale pur.

Nous avons admis que les potentiels de sortie du collecteur et de la sonde étaient égaux à 1,8 V, potentiel de sortie du césium. Ceci est en accord avec les résultats de Langmuir (³) étant donné les températures respectives de ces électrodes et du césium.

Il est clair que si la zone centrale de la diode ne contient pas un véritable plasma, la courbe de potentiel ne présente pas de palier, mais cela ne modifie pas le signe de la concavité au voisinage de chaque électrode, seul renseignement dont nous ayons besoin pour obtenir le signe de la charge d'espace.

Ces diagrammes, correspondant à $T_{Cs} = 140°C$ mettent en évidence une inversion du signe de la charge d'espace au voisinage du collecteur entre les points de fonctionnement 1 et 3. Au point 2 qui correspond à la brusque augmentation du courant sur la caractéristique de la diode, cette zone de charge d'espace disparaît et le potentiel du plasma coïncide alors avec le potentiel au voisinage du collecteur.

La brusque augmentation de courant observée sur la caractéristique peut s'expliquer en considérant que les électrons rencontrent près du collecteur un potentiel accélérateur, le champ de charge d'espace près de l'émetteur restant toujours accélérateur.

Un phénomène analogue se manifeste lorsque la température du césium est plus faible. On constate toujours que la disparition de la zone de charge d'espace au voisinage du collecteur correspond à un changement de pente de la caractéristique de la diode.

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(¹) J. B. TAYLOR et I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 753.
(²) J. B. TAYLOR et I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 423.
(³) E. P. GYFTOPOULOS et J. D. LEVINE, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 67.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers*
et *Compagnie Française Thomson-Houston*.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Nouvelles raies laser visibles dans le xénon ionisé.* Note (*) de MM. **Pierre Laures, Lucien Dana** et **Charles Frapard**, présentée par M. Alfred Kastler.

Deux nouvelles transitions laser visibles ont été mises en évidence. Ces raies produites grâce à une décharge pulsée dans un mélange néon-xénon, ont été identifiées dans le spectre du xénon ionisé. L'enrichissement du niveau supérieur semble être dû à des collisions de deuxième espèce, entre des atomes de néon métastables et des atomes de xénon ionisé.

A la suite d'une étude effectuée sur des mélanges xénon-gaz rares, nous avons obtenu deux raies laser (4 863 et 5 315 Å) dans le spectre visible. Ces raies ont été identifiées comme appartenant au spectre du xénon ionisé.

Le tube à décharge employé, de 1 m de long et de 4 mm de diamètre, est obturé par des fenêtres sous incidence brewstérienne. La décharge est excitée par des impulsions de 4 à 8 000 V dont la durée est de l'ordre de la microseconde. Les conditions expérimentales sont analogues à celles qui nous ont permis de mettre en évidence les raies laser du krypton ionisé ([1]).

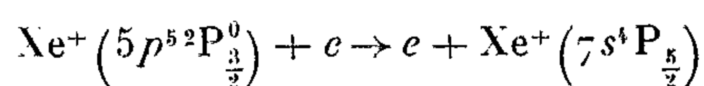
Divers mélanges gazeux ont été essayés : xénon pur, xénon-hélium, xénon-argon, et n'ont donné aucun résultat. Les raies laser n'ont été obtenues qu'avec un mélange xénon-néon dont les conditions optimales de fonctionnement étaient 2.10^{-3} torr de xénon et 4 torr de néon environ.

Les longueurs d'onde ont été mesurées par un monochromateur à réseau (1800 traits) Perkin-Elmer fonctionnant en simple passage. Les résultats sont donnés ci-dessous, ainsi que d'autres transitions très probables, issues du même multiplet, qui devraient être obtenues en changeant quelque peu les conditions expérimentales.

λ_{air} mesurée (Å).	λ_{vide} calculée ([2]) (Å).	Transition probable.	Remarques.
–	9 182,8	$7s\,{}^4P_{\frac{5}{2}} \to 6p\,{}^4S^0_{\frac{3}{2}}$	
–	6 355	$7s\,{}^4P_{\frac{5}{2}} \to 6p\,{}^4D^0_{\frac{3}{2}}$	
5 314	5 315,36	$7s\,{}^4P_{\frac{5}{2}} \to 6p\,{}^4D^0_{\frac{7}{2}}$	Intense, gain > 15 % par mètre
–	5 082,10	$7s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} \to 6p\,{}^4D^0_{\frac{5}{2}}$	
–	8 279,90	$7s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} \to 6p\,{}^4D^0_{\frac{1}{2}}$	
4 862	4 863,83	$7s\,{}^4P_{\frac{5}{2}} \to 6p\,{}^4P^0_{\frac{5}{2}}$	Intensité moyenne
–	4 673,35	$7s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} \to 6p\,{}^4P^0_{\frac{3}{2}}$	

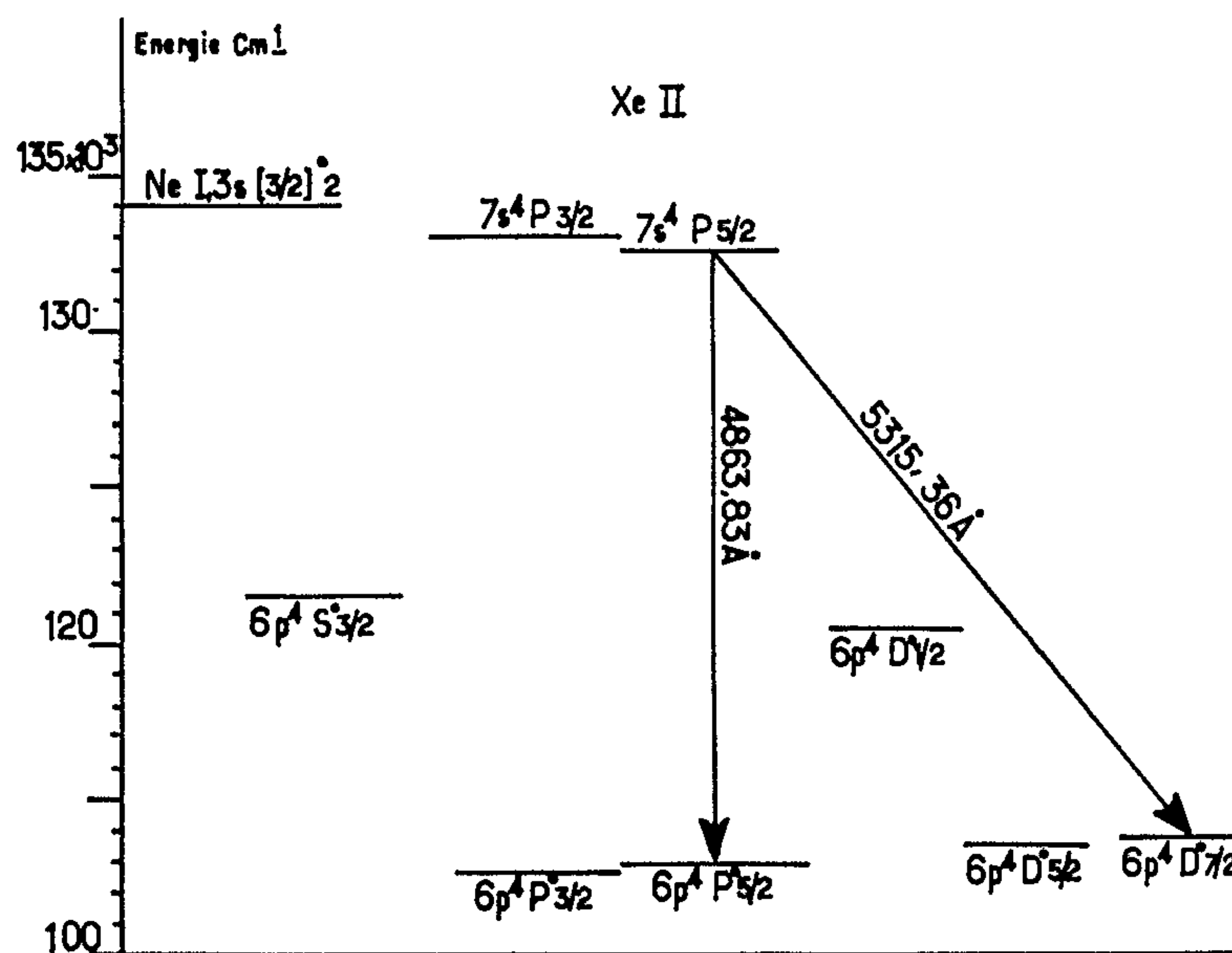
Les raies prédites sont celles qui satisfont à la règle de sélection $\Delta J = \Delta L$ formulée par Faust et coll. [3] et qui est parfaitement vérifiée pour les deux raies trouvées.

A la différence de l'argon II [4], il ne semble pas que l'inversion de population des niveaux se fasse par collision de première espèce du type :

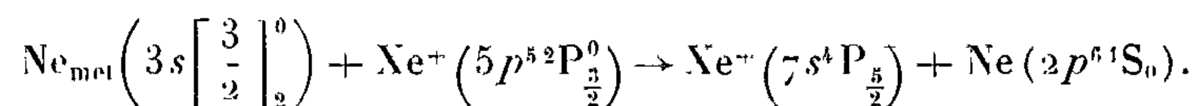


$$\mathrm{Xe}^+\left(5p^5\,{}^2\mathrm{P}^0_{\frac{3}{2}}\right) + e \to e + \mathrm{Xe}^+\left(7s\,{}^4\mathrm{P}_{\frac{5}{2}}\right)$$

car ces raies auraient alors pu être obtenues avec des mélanges autres que le xénon-néon. La proximité du niveau métastable $3s\,[1, 1/2]^0$ du



néon neutre (*figure*) indiquerait plutôt une inversion de population par transfert d'énergie de la forme



$$\mathrm{Ne}_{\mathrm{met}}\left(3s\left[\frac{3}{2}\right]^0_2\right) + \mathrm{Xe}^+\left(5p^5\,{}^2\mathrm{P}^0_{\frac{3}{2}}\right) \to \mathrm{Xe}^+\left(7s\,{}^4\mathrm{P}_{\frac{5}{2}}\right) + \mathrm{Ne}\,(2p^6\,{}^1\mathrm{S}_0).$$

Pour vérifier cette éventualité, nous avons augmenté la pression de néon jusqu'à 15 torr, domaine où l'émission laser n'apparaît plus en régime pulsé. En superposant alors aux impulsions une décharge de courant haute fréquence (27 MHz), ce qui favorise la production d'atomes métastables de néon neutre, nous avons obtenu les oscillations laser à nouveau. On note aussi que l'intensité des raies est assez sensible à la pression de néon. La superposition des impulsions et du courant haute fréquence augmente la durée de l'impulsion laser.

Le fonctionnement continu sur ces raies laser est très certainement possible, vraisemblablement en utilisant des conditions d'excitation proches du régime d'arc [5].

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(1) P. Laures, L. Dana et C. Frapard, *Comptes rendus*, 258, 1964 p. 6363.
(2) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, U. S. Dept of Commerce N. B. S.
(3) Faust, Mac Farlane, Patel et Garett, *Phys. Rev.*, 133, n° 6 A, 1964, p. 1485.
(4) W. B. Bridges, *Appl. Phys. Lett.*, 4, n° 7, 1964.
(5) E. I. Gordon, E. F. Labuda et W. B. Bridges, *Appl. Phys. Lett.*, 4, n° 10, 1964, p. 178.

*(Département Recherches Physiques de Base,
Centre de Recherches de la C. G. E.,
Marcoussis, Seine-et-Oise.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensité et largeur des raies de la bande de vibration-rotation* $\nu_{0\to3}$ *de l'oxyde nitrique* NO. Note (*) de MM. **Claude Meyer** et **Claude Haeusler**, transmise par M. Alfred Kastler.

Mesure des intensités et des largeurs des raies de vibration-rotation de la seconde bande harmonique $\nu_{0\to3}$ de l'oxyde nitrique NO, à 5 544 cm^{-1}. Ces mesures révèlent que les interactions dipolaires et quadrupolaires peuvent être différentes selon que les molécules se trouvent dans le sous-état $^2\pi_{1/2}$ ou dans le sous-état $^2\pi_{3/2}$.

Nous avons mesuré l'intensité $J_{0J}^{3J'}$ et la demi-largeur à mi-hauteur $\gamma_{0J}^{3J'}$ des raies de la seconde bande harmonique, transition $v = 0$ à $v' = 3$, de l'oxyde nitrique. Cette molécule présente la particularité de posséder à l'état de base deux sous-états électroniques $^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2}$ (¹), ce qui entraîne l'existence d'une branche Q, transitions $\Delta J = 0$, en plus des branches P et R, transitions $\Delta J = \pm 1$. Le spectre d'absorption infrarouge se compose de deux sous-bandes correspondant à chacun des deux sous-états. A cause du phénomène de « Λ doubling », chaque raie est en fait un doublet qui ne peut être séparé. Dans la sous-bande $^2\pi_{1/2}$, la distance des deux composantes du doublet est constante pour toutes les raies. Cette distance est de l'ordre de 0,012 cm^{-1}. Par contre, dans la sous-bande $^2\pi_{3/2}$ la distance des deux composantes du doublet est toujours très faible.

La méthode de mesure utilisée a été décrite précédemment (²). Les raies relatives aux deux sous-états $^2\pi_{1/2}$ et $^2\pi_{3/2}$ dans les branches Q et R sont insuffisamment éloignées, soit même recouvertes, donc peu favorables à des mesures d'intensité. Nous nous sommes ainsi limités à la branche P dont les raies sont suffisamment séparées.

La figure 1 représente la variation de $\gamma_{0J}^{3J'}$ en fonction du nombre quantique J. La courbe représentative pour la sous-bande $^2\pi_{1/2}$ a une allure de courbe de résonance qui prend une valeur maximale pour le nombre J correspondant à l'intensité maximale de la bande de vibration-rotation (pour NO, $J_M = 8$). Pour la sous-bande $^2\pi_{3/2}$ la courbe est continuellement d croissante, b'en qu'elle présente un méplat vers $J = 8$. Les mesures ont été faites à une pression de 22 cm de mercure et ramenées à une atmosphère. Donc à cause du « Λ doubling », les mesures portant sur la sous-bande $^2\pi_{1/2}$ sont supérieures à la largeur vraie de la raie. Néanmoins, si l'on corrige la valeur mesurée, on s'aperçoit que pour J voisin de 8 les demi-largeurs des raies de la sous-bande $^2\pi_{1/2}$ sont nettement plus grandes que celles des raies correspondantes de la sous-bande $^2\pi_{3/2}$. L'interprétation de ces courbes faite par Benedict (³), à partir de la théorie d'Anderson, montre que l'élargissement des raies de la sous-bande $^2\pi_{1/2}$ serait principalement déterminé par des interactions dipôle-dipôle, alors que l'élargissement des raies de la sous-bande $^2\pi_{3/2}$ serait déterminé par des interactions quadrupôle-quadrupôle avec une faible action dipolaire se manifestant par le méplat vers $J = 8$. Cette dernière hypothèse est parfaitement fondée puisque l'oxyde nitrique possède un moment dipolaire faible. Par contre,

il est peu probable qu'une molécule qui se trouve dans le sous-état $^2\pi_{1/2}$ prenne un moment dipolaire fort : il est possible que dans ce cas la théorie d'Anderson ne soit pas complète. Des mesures sur la bande fondamentale faites par C. Alamichel sont en cours au laboratoire d'Infrarouge, en utilisant une méthode de dispersion.

L'intensité d'une raie de vibration-rotation relative à la transition $v = 0$ à $v' = 3$ est liée au moment de transition dipolaire par la relation

$$I_{0J}^{3J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{(N_{0J})_i}{2(2J+1)} \nu_{0J}^{3J'} |\mathfrak{M}_{0J}^{3J'}|^2 S_J^{J'}.$$

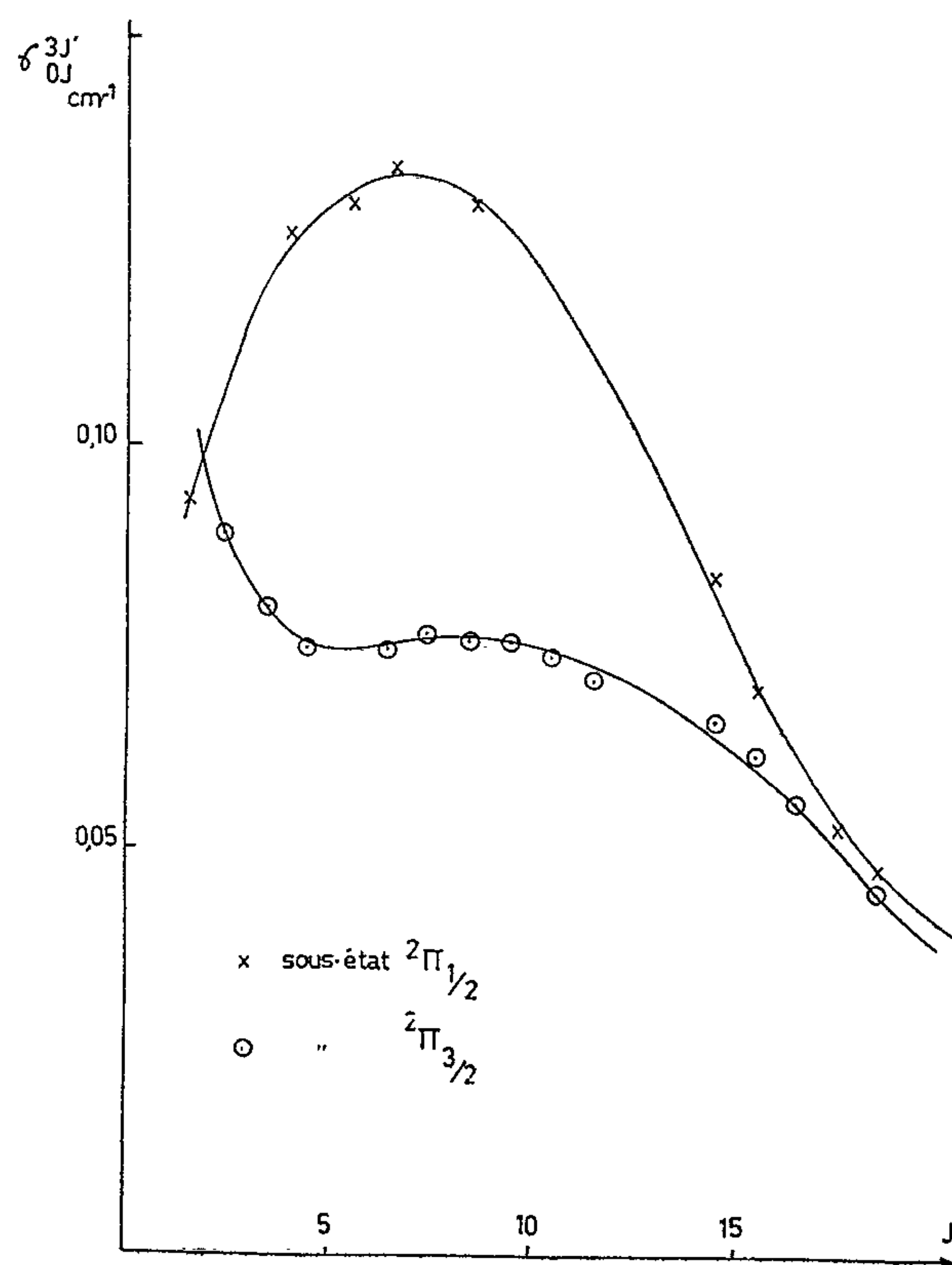


Fig. 1.

$S_J^{J'}$ est la probabilité de transition rotationnelle et $\mathfrak{M}_{0J}^{3J'}$ peut s'écrire sous la forme

$$|\mathfrak{M}_{0J}^{3J'}|^2 = |R_0^3|^2 F_{0J}^{3J'},$$

où $|R_0^3|$ est la probabilité de transition vibrationnelle et $F_{0J}^{3J'}$ caractérise l'interaction entre la vibration et la rotation.

$(N_{0J})_i$ représente le nombre de molécules par unité de volume et de pression, dans le niveau de vibration le plus bas, à la température de l'expérience.

L'indice i est égal à 1 pour le sous-état $^2\pi_{1/2}$ et 2 pour le sous-état $^2\pi_{3/2}$. Dans l'expression de $(N_{0J})_i$ on doit tenir compte d'un facteur de dégénérescence de 2, dû au « Λ doubling ».

A partir des intensités de chacune des raies mesurées, nous avons calculé $\mathcal{M}_{0J}^{3J'}$ (*fig.* 2). $|R_0^3|$ étant une constante pour une bande de vibration-rotation, chacune des courbes observées représente la variation du terme $(F_{0J}^{3J'})^{1/2}$ en fonction du nombre m ($m = -$ J dans la branche P).

Si l'on admet que le terme d'interaction peut s'exprimer sous la forme d'un polynome en m tel que

$$(F_{0J}^{3J'})^{\frac{1}{2}} = 1 + am + bm^2 + \ldots,$$

l'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de $|\mathcal{M}_{0J}^{3J'}|$ donne la valeur de la probabilité de transition $|R_0^3|$.

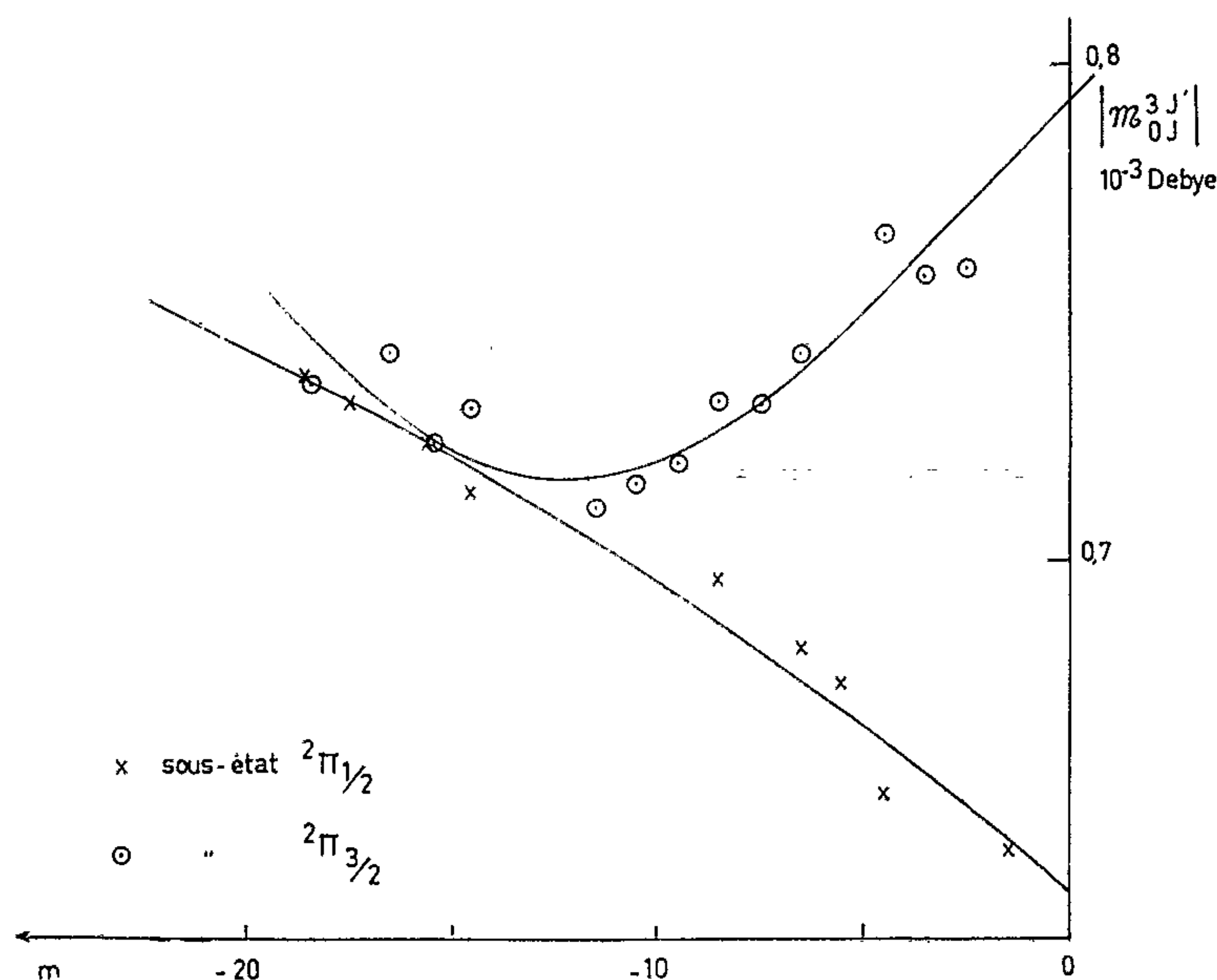


Fig. 2.

Les mesures portant sur les composantes $^2\pi_{1/2}$ donnent des résultats différents de ceux obtenus pour les composantes $^2\pi_{3/2}$ correspondantes, l'écart étant très supérieur à la précision des mesures, qui est de l'ordre de 3 % dans les cas les plus favorables. Les courbes nous permettent donc de déterminer pour chaque sous-état une probabilité de transition vibrationnelle $|R_0^3|_i$:

$$|R_0^3|_1 = 0,64.10^{-3} \text{ debye},$$
$$|R_0^3|_2 = 0,78.10^{-3} \text{ debye}.$$

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) C. Meyer, C. Haeusler, Nguyen Van Thanh et P. Barchewitz, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 337.

(2) C. Haeusler et C. Meyer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5383.

(3) W. S. Benedict et R. Herman, *J. Quant. Spectros. Rad. Transfer*, 3, 1963, p. 265.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge des dérivés hexa-substitués halogénés du benzène* (2 000-70 cm^{-1}) *et attribution des vibrations fondamentales actives.* Note (*) de MM. **Pierre Delorme**, **Vincenzo Lorenzelli** et **Michel Fournier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectre d'absorption de dérivés C_6X_6 (X = F, Cl, Br, I). Attribution des oscillations fondamentales de basse fréquence actives en infrarouge. Discussion de la symétrie de la molécule.

Pour les dérivés hexasubstitués halogénés du benzène, seuls les spectres de l'hexafluorobenzène (1) et de l'hexachlorobenzène (2) semblent avoir été étudiés jusqu'à présent, et ces spectres sont limités à la région du proche infrarouge. La raison de cette carence est sans doute à rechercher dans le fait que, lors de la substitution des hydrogènes par des atomes plus lourds, la plupart des fréquences fondamentales du benzène actives en infrarouge se déplacent vers la région des basses fréquences, assez difficile à étudier.

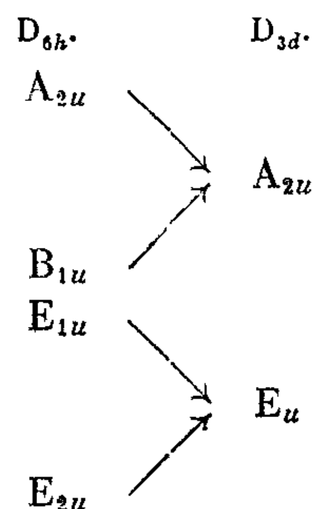
L'utilisation de spectromètres à réseau [(3), (4)] pour l'infrarouge lointain, nous a permis d'étudier les spectres d'absorption de quatre dérivés hexasubstitués halogénés du benzène, dans le but de parvenir à une attribution complète des vibrations prévues comme actives en infrarouge, et aussi d'apporter, si possible, quelque donnée supplémentaire au sujet de la structure de ces molécules.

En effet, à l'exception de C_6F_6, pour les molécules C_6X_6 planes les distances X... — X (X = halogène) sont plus courtes que le double du rayon de Van der Waals de l'halogène. Il est alors possible que, par l'effet des forces de répulsion entre atomes d'halogènes, les molécules C_6Cl_6, C_6Br_6 et C_6I_6 aient une configuration progressivement plus déformée, avec les halogènes déplacés alternativement au-dessus et en dessous du plan du noyau (symétrie D_{3d}).

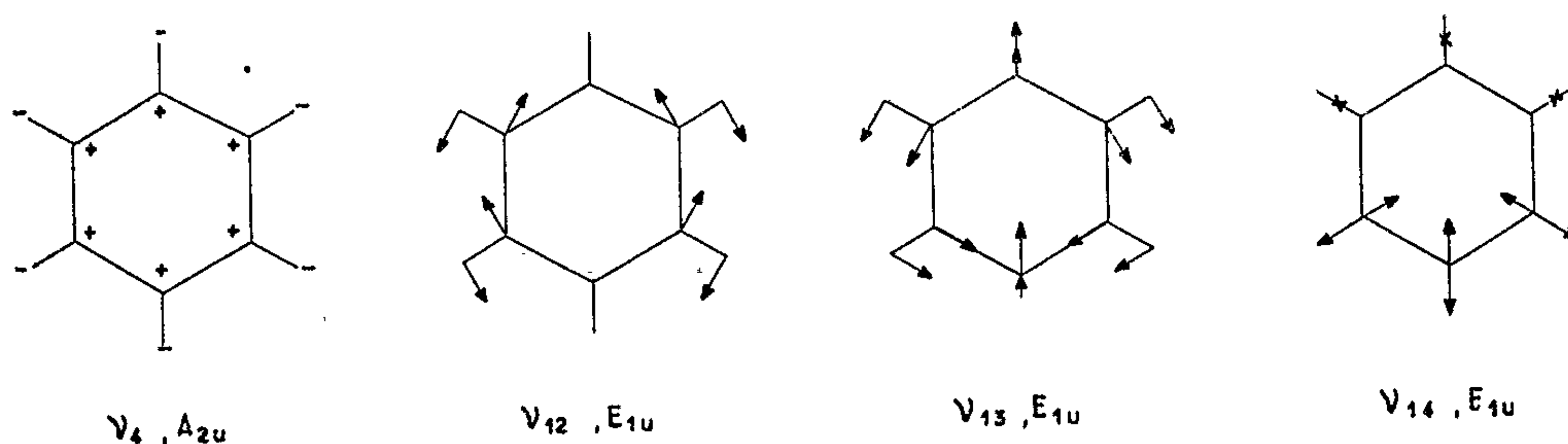
Les résultats expérimentaux, obtenus par différentes techniques, sont contradictoires, comme le font remarquer C. A. Coulson et D. Stocker (5), après une discussion des travaux publiés. Mais une étude détaillée du spectre infrarouge, que nous avons actuellement en cours, devrait permettre d'apporter quelques éclaircissements au problème.

En effet, si les hexasubstitués de ce type gardent la même symétrie que le benzène (D_{6h}), quatre seulement des 20 fréquences fondamentales seront actives en infrarouge ($A_{2u} + 3E_{1u}$). Par passage de la symétrie D_{6h} (molécule plane) à la symétrie D_{3d} (liaisons C — X alternativement hors du plan), les vibrations des classes B_{1u} et E_{2u}, inactives dans le groupe D_{6h},

se transforment en vibrations de classes A_{2u} et E_u, actives en infrarouge, selon le schéma suivant :



Dans ce cas, on devrait retrouver huit bandes dans le spectre infrarouge ($3A_{2u} + 5E_u$).



En réalité, les spectres mesurés sur les substances solides entre 2 000 et 70 cm^{-1}, montrent, dans tous les cas, quatre régions d'absorption dominantes, qu'il est assez aisé d'attribuer aux quatre vibrations prévues comme actives en infrarouge dans la symétrie D_{6h}, dont la forme est donnée dans la figure 1. Mais, à côté de ces bandes, on retrouve dans les spectres d'autres absorptions d'intensité de plus en plus importante en passant de C_6Cl_6 à C_6I_6, ce qui indique une déformation progressive de la molécule.

Les fréquences des maximums d'absorption, que nous avons attribués aux différentes vibrations fondamentales actives, rassemblées, dans le tableau I, montrent pour $\nu_{14}(E_{1u})$, qui correspond essentiellement à une vibration de valence C-halogène, une fréquence régulièrement décroissante en passant de C—F (1000 cm^{-1}) à C—Cl (695-720 cm^{-1}) et à C—Br (429-560 cm^{-1}), dans les régions correctes pour des vibrations de ce type. Mais, pour la vibration C—I, on remarque une nette discontinuité dans la suite. La seule bande existant dans le spectre de C_6I_6 en dessous de 700 cm^{-1}, et pourtant attribuable à la vibration de valence C—I, se trouve à 229 cm^{-1}, très en dessous de la valeur normale (environ 500 cm^{-1}). D'autre part, avec C_6Br_6 déjà, on retrouve, dans la région prévue pour la vibration de valence C—Br, deux bandes également intenses et nettement séparées (avec C_6Cl_6 aussi la bande présente deux composantes, mais

d'intensité inégale, et de fréquence très voisine), sans qu'on dispose pour le moment d'arguments décisifs pour l'attribution. Quelle que soit toutefois la bande qui corresponde à la vibration en question, l'apparition d'une deuxième bande, qu'on doit certainement attribuer à la vibration $\nu(C-X)$ de classe B_{1u}, est une preuve évidente que la déformation de la molécule est déjà très sensible avec C_6Br_6.

TABLEAU I.

Vibration.	C_6F_6.	C_6Cl_6.	C_6Br_6.	C_6I_6.
ν (C—C) (cm⁻¹)........	1530	1345	1297	1248
ν (C—X) »	1010	694	429 (ou 557)	229
δ (C—X) »	315	217	145	120?
γ (C—X) »	215 (*)	171	135	120?

(*) Cette bande, selon Delbouille ([6]), a été déjà mesurée par E. K. Plyler à la même fréquence.

Il faut cependant préciser que les considérations ci-dessus sont valables seulement pour les substances à l'état cristallin, dans lequel ont été mesurés les spectres. En effet, il peut se faire que les forces intermoléculaires à l'état solide contribuent à modifier, dans un sens ou dans l'autre, la planéité des molécules. M. A. Ali et C. A. Coulson ([7]) ont montré, par exemple, que les forces cristallines sont suffisamment importantes pour produire des petites déformations des molécules des hydrocarbures polynucléaires.

Remarquons de plus que, pour la symétrie D_{3d} comme pour la symétrie D_{6h}, il doit y avoir alternance des bandes infrarouges et des raies Raman, mais les règles de sélection valables pour la molécule libre peuvent n'être pas vérifiées pour la forme cristallisée. La comparaison avec les fréquences Raman, lorsqu'elles sont connues, ne peut apporter d'indications décisives.

Pour les vibrations de déformation $\nu_{12}(E_{1u})$ et $\nu_4(A_{2u})$, on observe aussi un déplacement régulier et assez fort vers les basses fréquences en passant de C_6F_6 à C_6I_6. Il faut remarquer, en plus, que l'intensité relative de ces bandes par rapport à l'absorption générale diminue progressivement avec l'électronégativité du substituant, à tel point que l'absorption vers 120 cm^{-1} de C_6I_6 est extrêmement faible et incertaine.

Quant à $\nu_{13}(E_{1u})$, qui correspond essentiellement à une vibration de valence C—C, on peut observer que, en accord avec les prévisions, sa fréquence reste beaucoup moins sensible au changement de l'halogène que celle des trois autres vibrations déjà discutées, où l'halogène est mis directement en jeu.

En conclusion, le spectre infrarouge semble indiquer, en première analyse, une structure de symétrie sensiblement D_{6h} pour les composés étudiés à l'état cristallin, mais avec une déformation progressive de la molécule par augmentation du poids atomique et de l'encombrement de l'halogène, particulièrement marquée, lorsqu'on passe de l'hexachlorobenzène à l'hexabromobenzène et l'hexaiodobenzène.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) D. STEELE et D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 369.
(2) R. KOPELMANN et O. SCHNEPP, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 597.
(3) P. DELORME, *Thèse*, Paris, 1963.
(4) V. LORENZELLI, *Rev. Opt.*, 3, 1963, p. 129.
(5) C. A. COULSON et D. STOCKER, *Mol. Phys.*, 2, 1959, p. 397.
(6) L. DELBOUILLE, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 182.
(7) M. A. ALI et C. A. COULSON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1558.

(*Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne,*
1, rue Victor Cousin, Paris).

EFFET RAMAN. — *Le spectre Raman stimulé du nitrobenzène.* Note (*) de Mme **Geneviève Rivoire** et M. **René Dupeyrat**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'excitation du spectre Raman « stimulé » du nitrobenzène est réalisée en montage longitudinal interne (l'échantillon est placé à l'intérieur du laser). Il apparaît des harmoniques et des seuils pour les fréquences stimulées. Les largeurs des raies obtenues sont très faibles.

L'effet Raman longitudinal du nitrobenzène, excité par la raie 6 943 Å d'un laser à rubis, a été étudié dans le cas où la cuve de nitrobenzène est placée entre les miroirs formant la cavité laser.

Le spectre Raman obtenu contient deux raies stimulées et plusieurs raies non stimulées. Notre étude a porté sur la détermination des intensités, des directions de diffusion, des largeurs de ces différentes raies et sur la mesure précise de leurs nombres d'onde.

Nombres d'onde des raies. — Les deux raies stimulées ont pour nombres d'onde :

$$\sigma_1 = 1344 \pm 2 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(vibration de } NO_2\text{)},$$
$$\sigma_2 = 2677 \pm 4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(harmonique double de } \sigma_1\text{)}.$$

Parmi les raies Raman « spontanées » du nitrobenzène, la raie 1345 cm^{-1} possède le plus fort rapport intensité de la raie/largeur de la raie, et est donc la plus facilement stimulable.

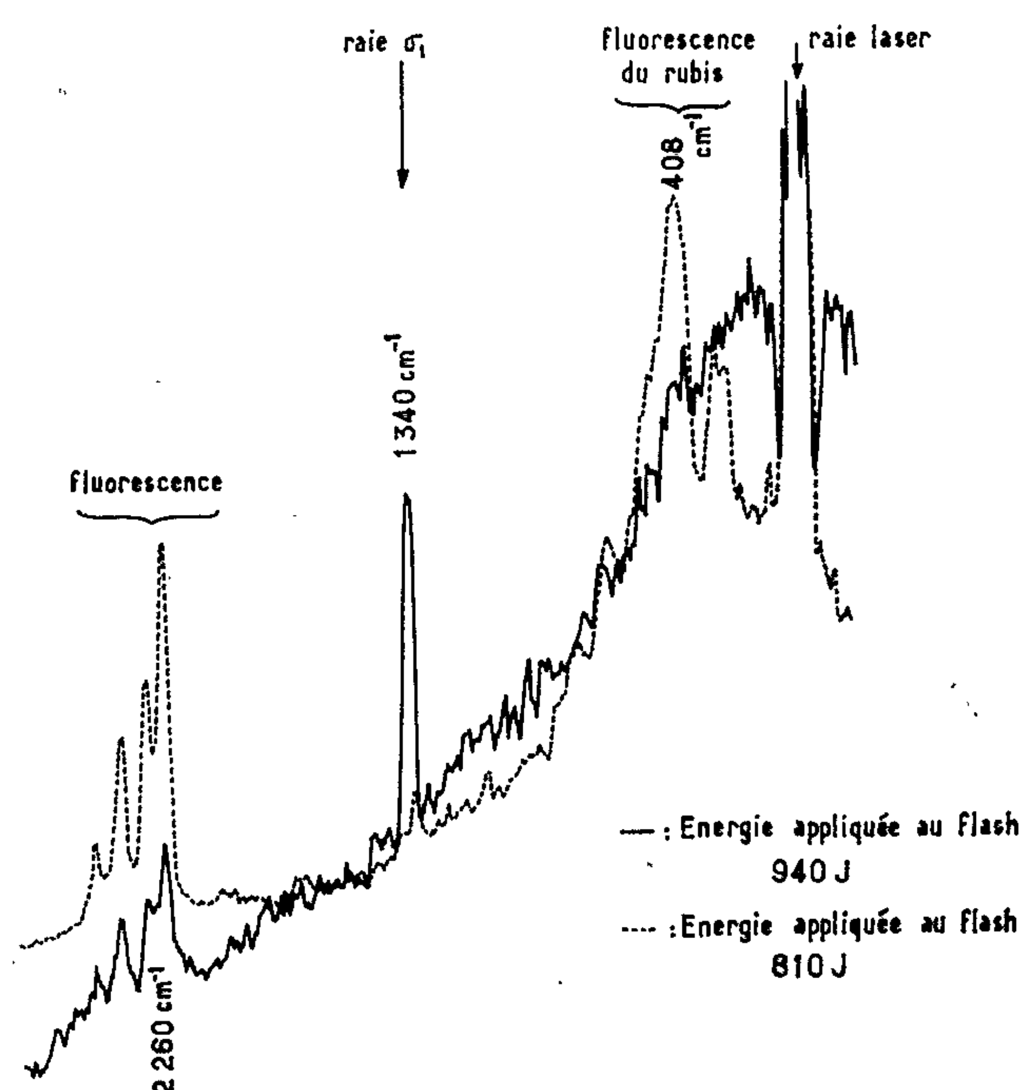


Fig. 1. — Variation de l'intensité dans le spectre pour deux valeurs de l'énergie appliquée au flash.

Les raies non stimulées obtenues sur les clichés sont soit des raies connues en effet Raman ordinaire : 1583, 1528 et 853 cm^{-1}, soit des raies non observées habituellement en effet Raman spontané, mais dont les nombres d'onde peuvent être obtenus par addition de deux nombres d'onde de raies connues : 1665, 1825 et 2829 cm^{-1}.

Directions de diffusion. — Les dimensions du laser à rubis et de la cuve Raman, ainsi que la position du spectrographe utilisé pour analyser les raies obtenues nous permettaient de recueillir la lumière dans un cône

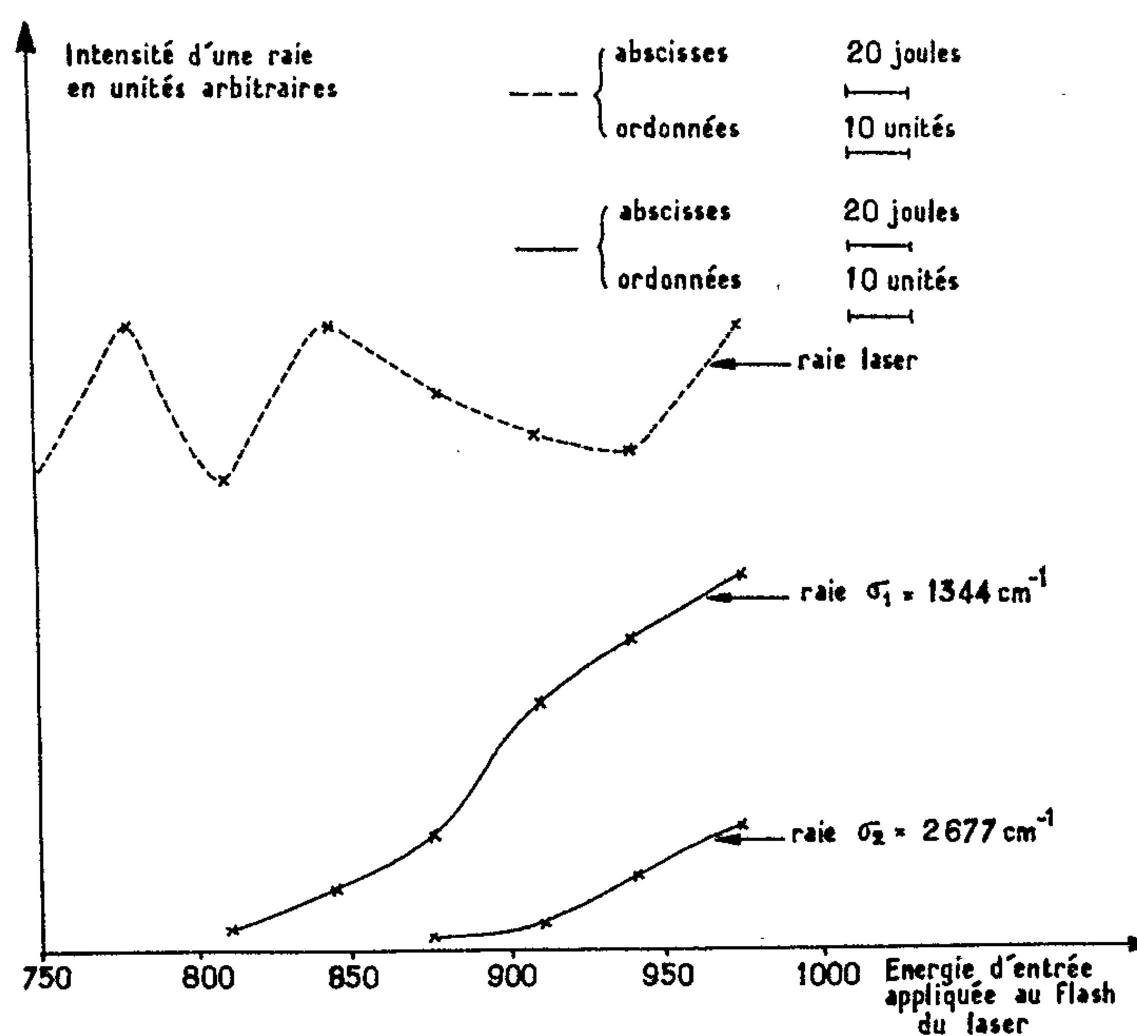


Fig. 2. — Courbes de variation de l'intensité de la raie dans des intensités des raies σ_1 et σ_2 en fonction de l'énergie appliquée au flash.

d'angle 1°30′ autour de la direction moyenne du pinceau laser. Dans ces conditions, toutes les raies Ramon Stokes obtenues, qu'elles soient stimulées ou non, *n'apparaissent que dans la direction du pinceau laser*, lui-même ouvert de moins de 15′.

Intensités des raies. — Les intensités des raies σ_1 et σ_2 ont été comparées à l'intensité de la raie laser elle-même (ces intensités ont été mesurées à l'aide d'un photomultiplicateur); les résultats sont représentés par les courbes (*fig.* 1).

Notons que pour l'énergie d'entrée maximale appliquée au flash, les intensités des raies σ_1 et σ_2 sont respectivement 12/100 et 4/100 de l'intensité de la raie laser transmise par la cuve.

Les raies σ_1 et σ_2 n'apparaissent que pour une certaine énergie dissipée dans le flash. On détermine ainsi deux seuils différents pour lesquels l'intensité de la raie laser excitatrice transmise diminue nettement.

D'autre part les raies de fluorescence Stokes et anti-Stokes du rubis sont d'autant plus intenses que les raies Raman stimulées sont plus faibles, comme le montrent les deux enregistrements suivants, obtenus au microphotomètre (*fig.* 2).

Largeur des raies stimulées. — Les largeurs des raies σ_1 et σ_2, mesurées à l'interféromètre de Fabry-Perot, sont inférieures à 0,08 cm^{-1}.

Les largeurs obtenues par Stoïcheff (1) dans le cas des liquides organiques sont de l'ordre de 0,5 à 1 cm^{-1}, mais il faut remarquer que nous utilisons une cuve Raman placée à l'intérieur de la cavité laser alors que Stoïcheff focalise le pinceau laser dans une cuve extérieure, ce qui peut expliquer la plus grande finesse des raies que nous obtenons.

Tous ces résultats seront comparés prochainement à ceux qu'on peut obtenir en montage externe.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) STOÏCHEFF, *Physics Letters*, 15 novembre 1963, p. 186.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Reims.*)

OPTIQUE ULTRA-HERTZIENNE. — *Réalisation d'un interféromètre à* 35 GHz. *Exploitation des résultats obtenus.* Note (*) de MM. **André Bottreau** et **Claude Marzat**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs décrivent l'interféromètre à branche ouverte qu'ils ont réalisé pour la bande des 35 GHz. La précision est de 0,7 % sur ε' et de 10 % sur ε''.

Nous avons réalisé un interféromètre à branche ouverte, pour la bande des 8 mm, en vue de l'étude des plasmas. On sait que l'existence, pourtant nécessaire ici, d'une branche ouverte, introduit de nombreuses perturbations : interactions entre cornets, entre cornets et échantillon, entre branche de référence et branche de mesure, déformation des plans d'ondes, etc. Un travail récent ([1]) dans le même domaine a confirmé ces difficultés.

Nous pensons avoir apporté une solution aux difficultés énumérées, comme cela nous a été confirmé par des mesures sur diélectriques solides. Notre appareil est décrit sur la figure 1.

On y remarque notamment :

— un réglage de distance entre cornets, ne modifiant pas la longueur des trajets guidés;

— un découplage supérieur à 40 dB entre canal de référence et canal de mesure (par coupleur directif et uniligne);

— des lentilles d'adaptation à correction de phase, associées aux cornets.

De plus, les longueurs des trajets sont telles qu'on pointe la frange achromatique, ce qui minimise les effets de variation de fréquence, et la position de l'échantillon est choisie de manière à diminuer l'interaction cornet-plaque.

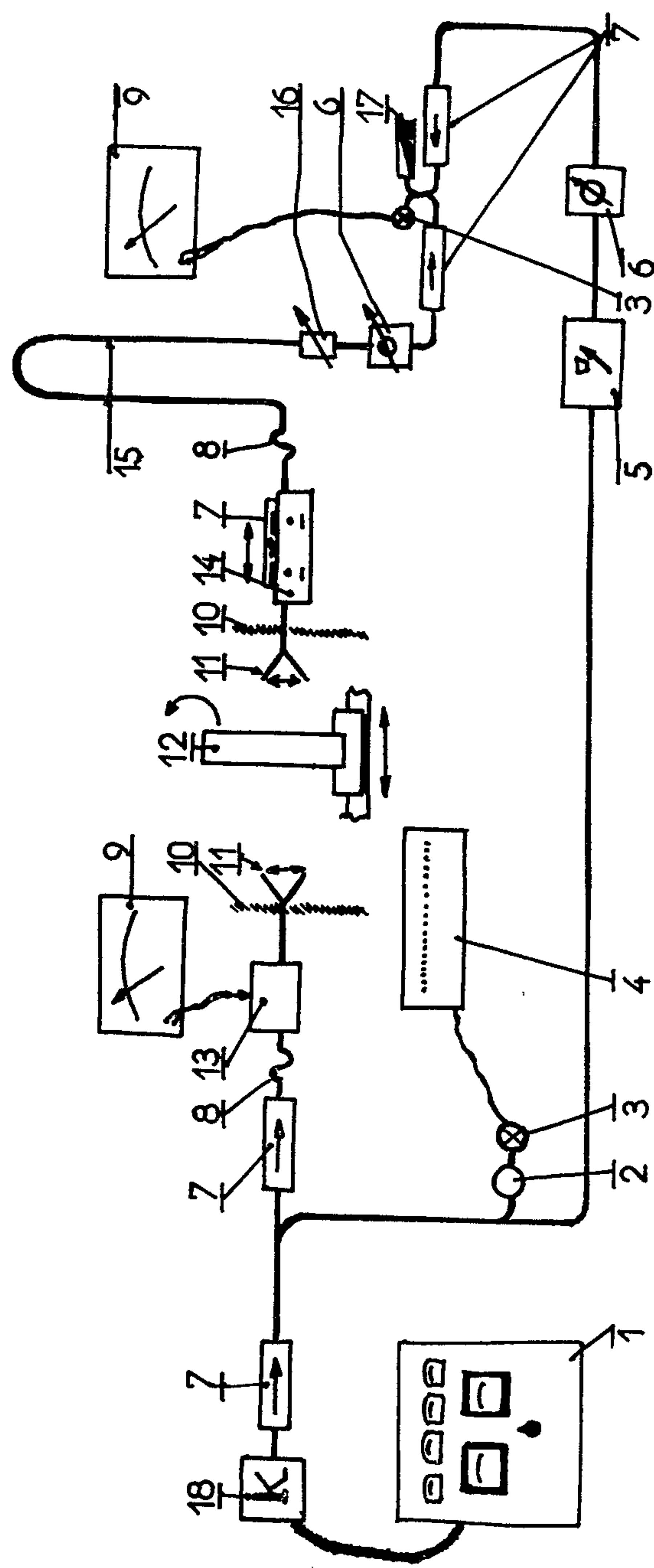
Méthode de mesure. — La branche de référence étant mise hors circuit (par un atténuateur 50 dB) et l'échantillon placé comme on a dit dans la branche de mesure, on mesure la transmission par la lecture de la tension de sortie V à un microvoltmètre, puis on libère le bras de référence et l'on pointe la frange achromatique.

On enlève ensuite l'échantillon, et l'on rattrape le minimum en déplaçant de Δx le cornet mobile. On mesure à nouveau la transmission de la branche ouverte, par la tension V_0.

La transmission de la lame (brute) est caractérisée par son module et son argument.

$$|\tau| = \sqrt{\frac{V}{V_0}} \quad \text{(en détection quadratique)}, \qquad \varphi = \beta_0(e + \Delta x)$$

($\beta_0 = 2\pi/\lambda_0$; λ_0 = longueur d'onde dans l'air; e = épaisseur de la lame).



1, alimentation; 2, ondemètre; 3, cristal détecteur; 4, galvanoscope; 5, atténuateur variable calibré; 6, déphaseur; 7, uniligne; 8, torsade; 9, microvoltmètre; 10, plaque anéchoïde; 11, cornet et lentille; 12, échantillon et support; 13, ligne de mesure; 14, glissière; 15, guide souple; 16, atténuateur variable; 17, charge adaptée; 18, klystron.

Détermination de la valeur approchée de la constante de propagation $\gamma = \alpha + j\beta$ du diélectrique étudié. — S'il n'y avait pas de réflexions multiples, on aurait

$$\alpha_{app} = \frac{1}{2e} \log \frac{V_0}{V}, \qquad \beta_{app} = \beta_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{e} \right).$$

Ce sont ces valeurs qui serviront de point de départ aux calculs de α et β réels.

Détermination de la valeur exacte du γ du diélectrique étudié. — Comme l'interaction cornet-lame a été minimisée, nous admettons que :

$$\tau = \frac{(1 - \rho^2) \exp(-\gamma e)}{1 - \rho^2 \exp(-2\gamma e)}, \qquad \text{où} \quad \rho = \frac{\beta_0 - \beta + j\alpha}{\beta_0 + \beta - j\alpha}.$$

En posant

$$a = 2\beta_0 (\beta^2 + \alpha^2);$$
$$b = \beta (\beta_0^2 + \beta^2 + \alpha^2);$$
$$c = \alpha (\beta_0^2 - \beta^2 - \alpha^2),$$

il vient

$$\tau = \frac{a}{(\alpha \operatorname{ch} \alpha e + b \operatorname{sh} \alpha e) \cos \beta e - c \operatorname{ch} \alpha e \sin \beta e + j [c \operatorname{sh} \alpha e \cos \beta e + (a \operatorname{sh} \alpha e + b \operatorname{ch} \alpha e) \sin \beta e]},$$

d'où l'on tire les formules exprimant $\operatorname{tg} \varphi$ et $|\tau|^2$ implicitement en fonction de α et β.

Pour les résoudre, nous utilisons un ordinateur I. B. M. 1620 et une programmation utilisant une méthode d'approximations successives, par développement de Taylor de $\operatorname{tg} \varphi (\alpha, \beta)$ et de $|\tau|^2 (\alpha, \beta)$.

En partant de α_{app} et β_{app}, on en tire α et β, d'où la permittivité complexe

$$\varepsilon = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta_0^2} - j \frac{2\alpha\beta}{\beta_0^2}.$$

Résultats obtenus. — Les matériaux diélectriques absorbants usuels étant très inhomogènes, nous avons préféré étudier des blocs de papiers, qui perpendiculairement aux feuilles ont une grande homogénéité et permettent des études à toutes les épaisseurs.

Pour un échantillon donné (V α VII/180 g/m²) et pour toute une série d'épaisseurs des blocs, nous retrouvons toujours les mêmes valeurs de ε' et ε'',

$$\varepsilon' = 2{,}16 \pm 0{,}01, \qquad \varepsilon'' = 0{,}14 \pm 0{,}02.$$

Pour des panneaux de bakélite, même convergence des résultats

$$\varepsilon' = 3{,}81 \pm 0{,}01, \qquad \varepsilon'' = 0{,}28 \pm 0{,}01$$

l'écart avec les valeurs de départ étant notable et montrant bien la nécessité d'une correction.

Ainsi donc, mesures à 0,7 % pour ε' et à 10 % pour ε''.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) P. VINCENT, *Onde électrique*, n° 442, 1964, p. 61.

(Centre d'optique ultra-hertzienne de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Détermination des constantes de rotation et de distorsion centrifuge de* SO_2 *dans l'état excité* ν_2. Note (*) de

Mlle **Agnès Bauer**, MM. **Jean Bellet**, **Pierre Pouzet** et Mme **Annie Rémy**,

transmise par M. Gaston Dupouy.

A l'aide de 52 transitions mesurées et identifiées de 13 à 142 GHz, nous calculons les constantes de rotation et de distorsion de $S^{32}O_2$ (o, 1, o). En MHz : A = 61954,823; B = 10320,264; C = 8783,969; $\tau_{xxxx} = -0{,}039\,953$; $\tau_{zzzz} = -10{,}9651$; $\tau_{zzxx} = 0{,}448\,70$; $\tau_{xzxz} = -0{,}060275$; $\tau_{yyyy} = -0{,}012\,262$; $\tau_{yyxx} = -0{,}019\,537$; $\tau_{yyzz} = 0{,}092\,746$.

Nous dépouillons actuellement le spectre de rotation de SO_2 mesuré sur une large gamme de fréquences. Cette étude nous a déjà conduits à plusieurs conclusions [(1), (2), (3)]. Nous constatons notamment que les paramètres utilisés pour l'identification de $S^{32}O_2$ dans l'état excité $\nu_2 = 1$ ne permettent qu'imparfaitement de retrouver les fréquences observées; les écarts entre *f* mesurée et *f* calculée dépassent parfois 10 MHz et sont les plus importants vers 140 GHz. Au début de cette étude nous disposions de deux séries de paramètres : les constantes de rotation proposées par Y. Morino, T. Oka, Y. Kikuchi, O. Matsumura et S. Saito (tableau I, 1re colonne), les constantes de rotation et de distorsion proposées par R. Van Riet (5) (tableau I, colonne 2). Nous avions choisi ces derniers paramètres lors de nos précédents calculs. Nous avons repris la détermination de ces constantes en apportant les modifications suivantes :

— un nombre plus important de transitions ont été mesurées avec précision et identifiées;

— les mesures s'étendent sur une gamme de fréquences beaucoup plus importante et englobent les raies de la branche Q ($\Delta J = 0$);

— nous tenons compte le plus possible des phénomènes du second ordre intervenant dans le calcul des distorsions centrifuges et qui sont négligés dans la théorie de E. B. Wilson et D. Kivelson (6).

L'énergie W du rotateur semi-rigide pour une molécule du type toupie asymétrique est donnée par D. Kivelson (7).

TABLEAU I.

	Morino, etc.	Van Riet.		$J \leqq 17$.		$J \leqq 6$.	$6 < J \leqq 17$.
A.....	61 954,81 MHz	61 956,0999	MHz	61 954,706	MHz	61 954,823 MHz	–
B.....	10 320,33 »	10 320,5663	»	10 320,243	»	10 320,264 »	–
C.....	8 738,92 »	8 784,1207	»	8 783,932	»	8 783,969 »	–
τ_{xxxx}...	–	— 0,053 356 577	»	— 0,039 953	»	–	— 0,039 400 MHz
τ_{zzzz}...	–	— 10,576 1453	»	— 10,965 1	»	–	— 10,954 5 »
τ_{zzxx}...	–	— 0,343 033 027	»	0,448 70	»	–	0,452 70 »
τ_{xzxz}...	–	— 0,089 447 004	»	— 0,060 275	»	–	— 0,060 326 »

Pour chaque transition nous calculons $W_1 - W_2$,

$$f_{\text{mes}} - f_{\text{calc}} = \sum_{i=1}^{7} \frac{\partial(W_1 - W_2)}{9Z_i} dZ_i,$$

et nous essayons de réduire cet écart par une méthode de moindres carrés.

Nous traitons un problème à sept variables :

$$Z_1 = \frac{A+C}{2}, \qquad Z_2 = \frac{A-C}{2}, \qquad Z_3 = \varkappa = \frac{2B-A-C}{A-C} \qquad \text{et } 4\tau.$$

En effet, D. Kivelson (7) et J. M. Dowling (8) ont montré que, dans le cas d'une molécule plane, les neuf constantes de distorsion centrifuge se calculent à partir de 4τ seulement.

Les A, B, C intervenant dans ces relations correspondent à la molécule à l'équilibre, c'est-à-dire possédant une énergie de vibration nulle. L'écart entre les constantes de rotation à l'équilibre et ces mêmes constantes dans un état donné augmente avec l'énergie de vibration.

Le calcul du défaut quantique $I_c - I_a - I_b$ rend parfaitement compte de ce phénomène : il vaut 0,135 a. m. u. A^2 pour l'état fondamental (0, 0, 0) et 0,408 a. m. u. A^2 pour l'état excité que nous étudions (0, 1, 0). Il est donc nécessaire dans notre cas d'utiliser A_e, B_e et C_e. Leur détermination est difficile; nous avons utilisé les valeurs proposées par Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito et F. Hirota (9) :

$$\left(\frac{C_e}{A_e}\right)^2 = 0{,}021376 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{C_e}{B_e}\right)^2 = 0{,}729078.$$

Cette correction du second ordre est importante et introduit des modifications de 0,6 % sur τ_{yyyy}, 2,0 % sur τ_{yyxx} et 12,8 % sur τ_{yyzz}.

Nous disposions de 52 transitions, 14 identifiées par R. Van Riet [(5), (10)] et 3 identifiées par K. Takagi et S. Saito (11). Nous avons recalculé et remesuré la plupart de ces 17 transitions et enrichi le spectre en essayant de couvrir un domaine de fréquences important [(1), (2), (3)]. L. Pierce, N. Di Cianni et R. H. Jackson (12) ont montré pour OF_2 que la théorie de D. Kivelson et E. B. Wilson était insuffisante pour le calcul des distorsions centrifuges et qu'il était nécessaire d'étendre la théorie. Nous avons signalé (3) la même insuffisance lors de l'étude de $S^{32}O_2$ dans l'état fondamental et les difficultés matérielles qu'entraîne une étude du second ordre. Nous avons momentanément évité le problème en excluant du moindre carré les transitions dont les énergies de rotation étaient trop importantes ($J > 17$). Il faut toutefois que la distorsion centrifuge soit assez importante pour que les constantes de distorsion déduites aient une valeur. Nous avons d'abord itéré avec les 29 transitions $17 \geqq J \geqq 0$; au bout de quatre itérations l'écart moyen $f_m - f_c$, qui était au départ de 4 MHz, était ramené à 0,4 MHz, l'écart maximal étant 1,5 MHz pour des $J = 16$ ou 17. Les valeurs ainsi obtenues sont reportées au tableau I,

TABLEAU II.

Identification et références.	f_{calc} (MHz).	$f_{mes}-f_{calc}$ (MHz).
$0_{0,0} \rightarrow 1_{1,1}$ [12]	70 736,09	−0,17
$2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$ [5]	13 457,40	0,20
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ [12]	54 738,92	0,57
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$ [11]	28 138,34	−0,04
$4_{1,3} \rightarrow 4_{1,3}$ [[1], [12]]	60 498,88	−0,15
$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$ [2]	136 675,32	0,02
$5_{1,5} \rightarrow 6_{0,6}$ [1]	71 627,88	−0,04
$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ [11]	26 850,44	−0,14
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$ [1]	70 348,04	−0,09
$7_{1,7} \rightarrow 6_{2,4}$ [2]	47 950,92	−0,13
$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$ [5]	22 065,68	0,05
$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$ [2]	137 234,37	−0,06
$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6}$ [11]	28 173,29	0,11
$9_{2,8} \rightarrow 10_{1,9}$ [1]	73 231,78	−0,20
$10_{2,8} \rightarrow 9_{3,7}$ [3]	59 020,08	−0,15
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$ [2]	132 594,66	−0,27
$11_{1,11} \rightarrow 10_{2,8}$ [5]	16 126,29	0,60
$12_{3,9} \rightarrow 11_{4,8}$ [2]	133 272,18	−0,51
$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$ [2]	133 002,67	0,88
$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$ [2]	131 530,53	−0,02
$13_{2,12} \rightarrow 13_{3,9}$ [10]	26 411,69	0,06
$13_{1,13} \rightarrow 12_{2,10}$ [5]	13 082,50	1,50
$13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$ [3]	42 006,55	−1,20
$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$ [2]	135 531,70	−0,12
$15_{1,15} \rightarrow 14_{2,12}$ [5]	19 678,48	2,65
$16_{3,13} \rightarrow 15_{4,12}$ [2]	47 016,49	1,11
$16_{3,13} \rightarrow 17_{2,16}$ [5]	22 733,68	0,31
$17_{3,15} \rightarrow 16_{4,12}$ [3]	40 313,28	− 0,20
$17_{4,14} \rightarrow 16_{5,11}$ [2]	142 043,78	0,31
$17_{1,17} \rightarrow 16_{2,14}$ [3]	35 850,95	4,90
$18_{3,15} \rightarrow 19_{2,18}$ [3]	36 858,04	− 1,04
$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$ [3]	41 889,60	− 2,11
$20_{4,16} \rightarrow 21_{3,19}$ [11]	29 053,38	− 0,75
$22_{4,18} \rightarrow 21_{5,17}$ [3]	34 968,52	3,08
$23_{4,20} \rightarrow 22_{5,17}$ [5]	22 903,02	1,84
$22_{3,19} \rightarrow 23_{2,22}$ [3]	36 794,50	− 3,43
$24_{3,21} \rightarrow 25_{2,24}$ [3]	21 271,06	− 6,77
$24_{5,19} \rightarrow 25_{4,22}$ [5]	16 051,53	− 2,99
$25_{5,21} \rightarrow 26_{4,22}$ [3]	61 532,32	− 6,28
$26_{5,21} \rightarrow 25_{6,20}$ [3]	65 421,43	5,46
$27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$ [2]	47 264,49	4,82
$28_{5,23} \rightarrow 27_{6,22}$ [5]	22 213,74	6,62
$28_{6,22} \rightarrow 27_{7,21}$ [2]	134 472,65	10,33
$29_{6,24} \rightarrow 30_{5,25}$ [5]	22 935,7	− 7,2
$30_{6,24} \rightarrow 31_{5,27}$ [3]	34 536,8	− 6,6
$31_{6,26} \rightarrow 32_{5,27}$ [3]	70 778,0	− 7,4
$33_{6,28} \rightarrow 32_{7,25}$ [3]	32 204,6	10,0
$35_{7,29} \rightarrow 36_{6,30}$ [3]	35 455,7	− 7,7
$38_{7,31} \rightarrow 37_{8,30}$ [3]	37 508,2	17,0
$39_{7,33} \rightarrow 38_{8,30}$ [3]	17 326,4	15,5
$40_{8,32} \rightarrow 41_{7,35}$ [3]	24 809,7	−12,8
$44_{8,36} \rightarrow 43_{9,35}$ [3]	23 183,0	23,3
$45_{9,37} \rightarrow 46_{8,38}$ [3]	19 242,2	−12,6

La transition $13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$ n'est pas entrée dans les itérations successives.

colonne 3. Le test de validité des constantes obtenues est que pour les J très faibles (second ordre négligeable) $f_m - f_c <$ erreur de mesure (100 kHz pour les raies mesurées par R. Van Riet et nous-mêmes). Pour les neuf transitions de $J \leqq 6$ nous avions $f_m - f_c = 220$ kHz. Nous avons alors supposé que pour ces J faibles la distorsion (de l'ordre de quelques mégahertz) était exacte, et nous avons itéré sur W_0 (problème ramené à trois inconnues); deux itérations ramenaient l'écart $f_m - f_c$ à 90 kHz [une exception pour la transition $2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ dont nous ne connaissons pas l'erreur de mesure ([11])]. Les A, B, C ainsi obtenus sont portés au tableau I, colonne 4. Nous avons fait un dernier essai d'amélioration des constantes de distorsion en itérant sur les transitions $17 \geqq J > 6$; nous obtenons (colonne 5) des valeurs très voisines des précédentes, qui donnent cependant des écarts légèrement plus importants. Nous avons donc calculé les 52 transitions avec les A, B, C obtenus par itération sur les $J \leqq 6$, et les τ obtenus par itération sur les $17 \geqq J \geqq 0$ (tableau II). Pour

les 20 transitions de $J \leq 12$ (second ordre encore très faible), l'écart moyen $f_m - f_c$ vaut 0,22 MHz, puis il croît au fur et à mesure que J, donc W, croît; $f_m - f_c$ pour ces W importants représente donc l'effet du second ordre (entaché d'une erreur de calcul pouvant atteindre 1 à 2 MHz dès que $J > 30$).

Les τ obtenus s'écartent fortement de ceux proposés par R. Van Riet et se rapprochent de ceux de l'état fondamental. Nous estimons que l'erreur relative est de 1 ‰ pour τ_{zzzz} et 1 % pour les autres τ. Quant aux constantes de rotation, nous estimons une erreur de 100 kHz sur A et 20 kHz sur B et C. Ces dernières constantes concordent parfaitement avec celles proposées par Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito et E. Hirota [9], dont nous n'avons pris connaissance qu'à la fin de cette étude.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. Bauer, J. Bellet, P. Pouzet et A. Rémy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3148.
(2) A. Bauer et J. Bellet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 873.
(3) A. Bauer et J. Bellet, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(4) Y. Morino, T. Oka, Y. Kikuchi, O. Matsumura et S. Saito, *Symph. Mol. Struc. and Spectr.*, Tokio, C 312, 1962.
(5) R. Van Riet, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 731.
(6) D. Kivelson et E. B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1575.
(7) D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 904.
(8) J. M. Dowling, *J. Mol. Spectr.*, 6, 1961, p. 550.
(9) Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito et E. Hirota, *J. Mol. Spect.*, 13, 1964, p. 95.
(10) R. Van Riet, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 1291.
(11) K. Takagi et S. Saito, *J. Phys. Soc. Japan.*, 18, 1963, p. 1840.
(12) L. Pierce, N. Di Cianni et R. H. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 730.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne et Laboratoire de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Lille.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés optiques des couches minces d'argent entre* 3,5 *et* 14 eV. Note (*) de Mme **Sonja Robin-Kandare**, MM. **Sacha Kandare** et **Jean Robin**, présentée par M. Alfred Kastler.

On mesure, en fonction de l'épaisseur, le pouvoir réflecteur et le coefficient d'absorption de couches minces d'argent non exposées à l'air, de 3,5 à 14 eV. On discute les résultats obtenus compte tenu de la structure électronique de l'argent.

L'étude des propriétés optiques des couches minces d'argent a fait l'objet de nombreux travaux mais la plupart d'entre eux sont limités au visible et au proche ultraviolet. Dans ce même domaine spectral on connaît assez bien l'influence de divers facteurs, tel que l'épaisseur, la vitesse de formation des couches et la température, sur les constantes optiques.

Nous avons entrepris l'étude des propriétés optiques de l'argent dans l'ultraviolet lointain pour mieux connaître les propriétés de ce corps qui nous sert de métal sensibilisateur au cours de l'évaporation de couches minces de cadmium et de zinc. Nous avons étendu nos mesures à l'ultraviolet proche afin de pouvoir raccorder et comparer les résultats obtenus avec ceux des auteurs antérieurs.

Dans l'ultraviolet lointain le pouvoir réflecteur des couches minces opaques a été mesuré antérieurement par plusieurs auteurs [(1) à (4)] et récemment une étude a été faite (5) sur des échantillons massifs, polis électrolytiquement. Quelques mesures d'absorption ont été effectuées par Simons (6), jusqu'à 11 eV.

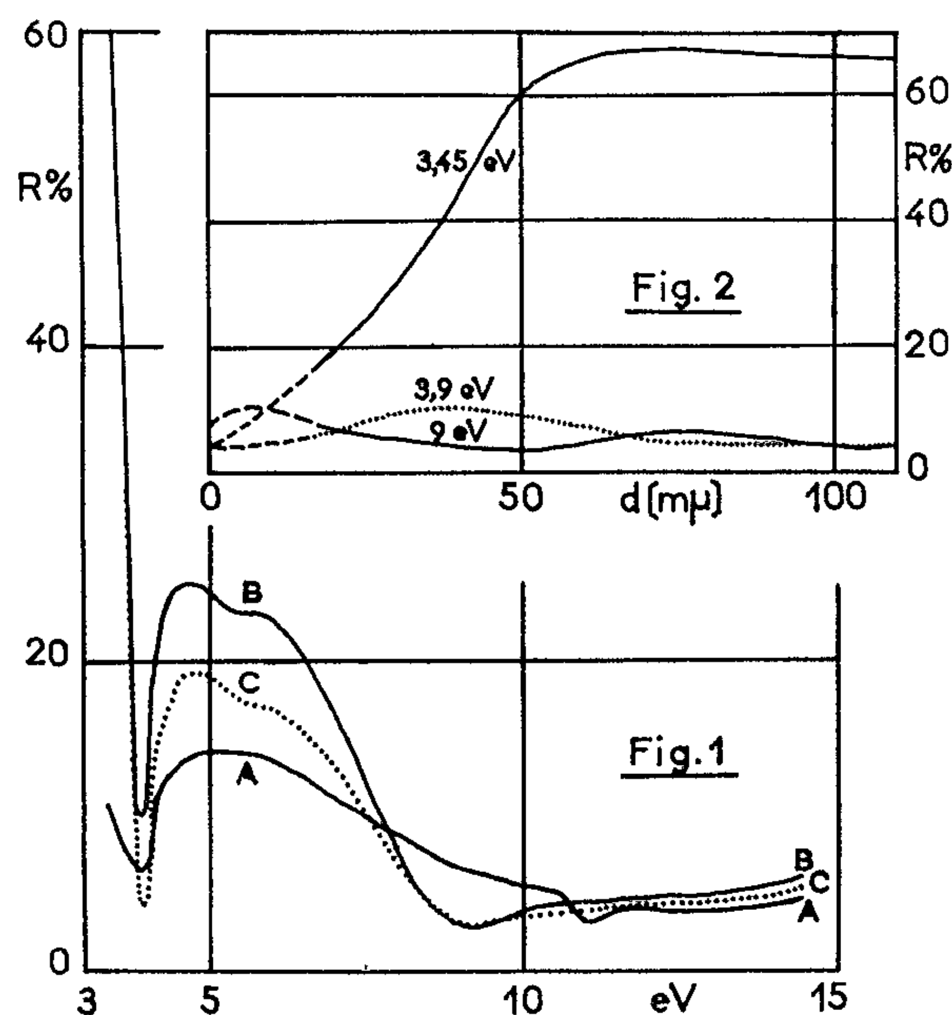
Les couches ont été évaporées, à partir d'un filament de molybdène, directement dans le dispositif de mesure adapté sur le monochromateur à vide. Toutes les mesures ont été faites à température ordinaire dans les conditions décrites précédemment (7). La vitesse de dépot des couches variait entre 1 et 50 mμ/mn; l'épaisseur des couches était comprise entre 20 et 200 mμ, et était mesurée par une méthode d'interférométrie multiple.

L'examen par diffraction électronique montre que les couches d'argent sont polycristallines, sans orientation préférentielle, la dimension des cristallites étant de l'ordre de 40 mμ.

Nous avons utilisé des supports en fluorure de calcium pour l'étude du pouvoir réflecteur et de la transmission, sauf pour les énergies supérieures à 10 eV pour lesquelles la transmission a été mesurée à l'aide de supports en collodion.

Mesures de pouvoir réflecteur. — Nous avons représenté sur la figure 1 le pouvoir réflecteur R de couches minces d'argent, préparées avec une vitesse de dépôt d'environ 30 mμ/mn. La courbe A se rapporte à une

couche de 20 mμ d'épaisseur, la courbe B à une couche de 44 mμ et la courbe C à une couche épaisse opaque de 110 mμ. On remarque que les courbes B et C se ressemblent du point de vue forme, tandis que la courbe A relative à la couche la plus mince, est un peu différente. Cette dernière présente, de plus, une particularité vers 11,1 eV. La forme de la courbe A peut s'expliquer si l'on tient compte du fait que l'indice d'extinction de l'argent diminue beaucoup entre 5 et 10 eV et que la couche d'argent a été évaporée sur un support en CaF_2 dont le pouvoir réflecteur varie très peu dans le visible et l'ultraviolet proche mais présente dans l'ultraviolet lointain des discontinuités ([8]). La couche mince de 20 mμ étant



partiellement transparente, il est nécessaire de tenir compte de la réflexion sur le support, ce qui permet d'interpréter les particularités observées.

Nous avons représenté sur la figure 2, par quelques courbes à énergie constante, la variation du pouvoir réflecteur R en fonction de l'épaisseur d des couches. Pour les faibles énergies (3,45 eV), R croît avec l'épaisseur et atteint, vers 70 mμ, une valeur pratiquement constante; cette observation est en assez bon accord avec les observations de Goos ([9]), qui trouve un léger maximum à $d = 70$ mμ, et correspond à la forme théorique qu'on obtient en tenant compte des réflexions sur la couche et sur son support ([10]).

La courbe à 3,9 eV correspond au minimum de pouvoir réflecteur de l'argent; on observe à cette énergie un maximum de R pour une épaisseur d'environ 40 mμ.

La forme des courbes $R = f(d)$ se modifie dans l'ultraviolet lointain. Dans ce domaine le pouvoir réflecteur du support devient supérieur à

celui de la couche d'argent. On observe, par exemple à 9 eV, une sorte d'oscillation amortie du pouvoir réflecteur et la forme de la courbe semble indiquer l'existence d'un maximum de R pour des épaisseurs inférieures à 20 mμ.

Mesures de transmission. — La figure 3 représente quelques courbes du coefficient d'absorption k en fonction de l'énergie pour des couches évaporées avec une vitesse de l'ordre de 40 mμ/mn. La courbe A se rapporte à une couche de 44 mμ d'épaisseur et la courbe B à une couche de 24 mμ. Le coefficient d'absorption a été calculé en tenant compte des pertes par réflexion qui sont relativement importantes, surtout pour des couches épaisses, sauf dans le domaine des grandes énergies où les pouvoirs réflecteurs de l'argent et du collodion sont faibles et presque constants.

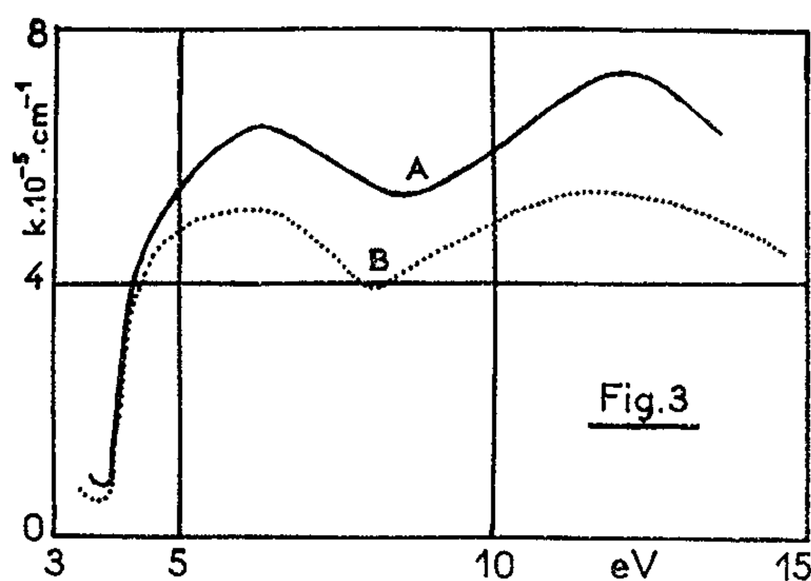


Fig. 3

Pour des couches minces, pour lesquelles la lumière transmise est assez importante, nous avons également tenu compte, dans le calcul de k, du pouvoir réflecteur du support (CaF_2).

La forme des courbes varie peu avec l'épaisseur des couches, mais k diminue avec celle-ci en même temps que les maximums et minimums des courbes se déplacent vers les faibles énergies.

Le coefficient d'absorption des couches augmente si l'on diminue la vitesse d'évaporation, constatation qui rejoint les résultats de Philip ([11]) pour le visible et le proche ultraviolet. Ceci est probablement la raison pour laquelle nos valeurs de k, obtenues avec des couches minces évaporées rapidement, sont inférieures, en valeur absolue, à celles obtenues par Simons ([6]) et se rapprochent plutôt de celles obtenues sur les échantillons massifs ([5]).

On observe, vers 12 eV, un deuxième maximum de coefficient d'absorption, d'autant plus prononcé que la couche est plus épaisse. L'existence de ce maximum n'est pas prévu sur la courbe d'absorption calculée à partir du pouvoir réflecteur des échantillons massifs ([5]).

Discussion des résultats. — La structure électronique extérieure de l'argent étant $4d^{10}$, $5s^1$, le métal est toujours monovalent, ce qui indique que seul l'électron $5s^1$ détermine la valence et que la bande $4d$ est séparée

de la bande 5s par un intervalle d'énergie interdite; la bande 5p est vide. Joos et Klopfer ont donné un schéma de bandes d'énergie ([12]) et évalué la largeur des différentes bandes; récemment, Segall ([13]) a publié un schéma des bandes d'énergie du cuivre et signalé que les calculs faits pour l'argent donnent des résultats semblables.

L'absorption dans le domaine des faibles énergies, jusqu'à environ 3,9 eV, est attribuée aux transitions intrabandes, à l'intérieur de la bande 5s, qui n'est qu'à moitié remplie d'électrons. La bande d'absorption, à partir de 4 eV est due aux transitions interbandes. Ces transitions peuvent être soit des transitions de la bande 5 s, partiellement occupée, vers la bande 5 p, vide, soit des transitions de la bande 4 d entièrement remplie, vers la partie vide de la bande 5 s, au-dessus du niveau de Fermi. Certains auteurs attribuent la première discontinuité d'absorption interbande, s'étendant depuis 4 eV jusqu'au minimum suivant d'absorption situé au voisinage de 9 eV, à la transition $5s \rightarrow 5p$, qui est en accord avec les règles de sélection [([6]), ([12])]; d'autres ([5]) l'attribuent à la transition $4d \rightarrow 5p$ qui exigerait, d'après les calculs des bandes d'énergie, une énergie plus faible que la transition $5s \rightarrow 5p$ (le non-respect des règles des élection est souvent observé à l'état solide). Le fait que le minimum d'absorption, vers 9 eV, soit assez peu prononcé, semble indiquer que les domaines des deux types de transitions $5s \rightarrow 5p$ et $4d \rightarrow 5s$ se recouvrent partiellement.

La perte caractéristique de l'énergie des électrons, observée par de nombreux auteurs ([15]) au voisinage de 7 eV, ne coïncide avec aucune singularité de la courbe d'absorption, ce qui confirme la supposition que cette perte ne provient pas des transitions électroniques individuelles, mais qu'elle est due à des oscillations de fréquence réduite.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.
(2) B. K. Johnson, *Proc. Phys. Soc.* (London), 53, 1941, p. 258.
(3) M. Banning, *J. Opt. Soc. Amer.*, 32, 1942, p. 98.
(4) W. C. Walker, O. P. Rustgi et G. L. Weissler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 471.
(5) H. Ehrenreich et H. R. Philipp, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1233.
(6) C. F. E. Simons, *Physica*, 10, 1953, p. 141.
(7) H. Merdy, S. Robin-Kandare et J. Robin, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 233.
(8) S. Robin-Kandare, J. Robin et Y. Quema, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 549.
(9) F. Goos, *Z. Phys.*, 100, 1936, p. 95.
(10) P. Rouard, *Propriétés optiques des lames minces*, Paris, 1952.
(11) R. Philip, *Thèse*, Marseille, 1960 (*Ann. Phys.*, 1960).
(12) G. Joos et A. Klopfer, *Z. Phys.*, 138, 1954, p. 251.
(13) B. Segall, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 109.
(14) J. L. Robins, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1177.

(Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Dakar, République du Sénégal.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Spectre ultrahertzien d'émission d'un grenat à la résonance, excité par des impulsions de champ magnétique.* Note (*) de MM. **André Coumes** et **Noël le Junter**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit un dispositif de génération de microondes par application d'impulsions de champ magnétique sur un grenat à la résonance. Les spectres obtenus sont analysés.

Réalisons les conditions de la résonance pour un grenat monocristallin de fer-yttrium placé dans un guide d'ondes. Désignons par H_0 le champ magnétique continu. Si l'on applique une impulsion de champ magnétique de même sens que H_0, de temps de montée τ suffisamment bref et dont l'amplitude H_1 reste constante pendant un temps assez long, les spins reviennent à l'équilibre en émettant un rayonnement électromagnétique de pulsation

$$\omega_1 = \gamma (H_0 + H_1). \tag{1}$$

Ayant réalisé la résonance sur une fréquence fondamentale f_0 (pulsation $\omega_0 = \gamma H_0$), il est alors possible d'obtenir un rayonnement à une fréquence plus élevée f_1. La différence de fréquence $f_1 - f_0$ est proportionnelle à l'amplitude H_1 de l'impulsion de champ. Ce procédé de production de microondes a été étudié théoriquement (1) et a déjà donné lieu à des réalisations utilisant principalement des lignes coaxiales en ondes

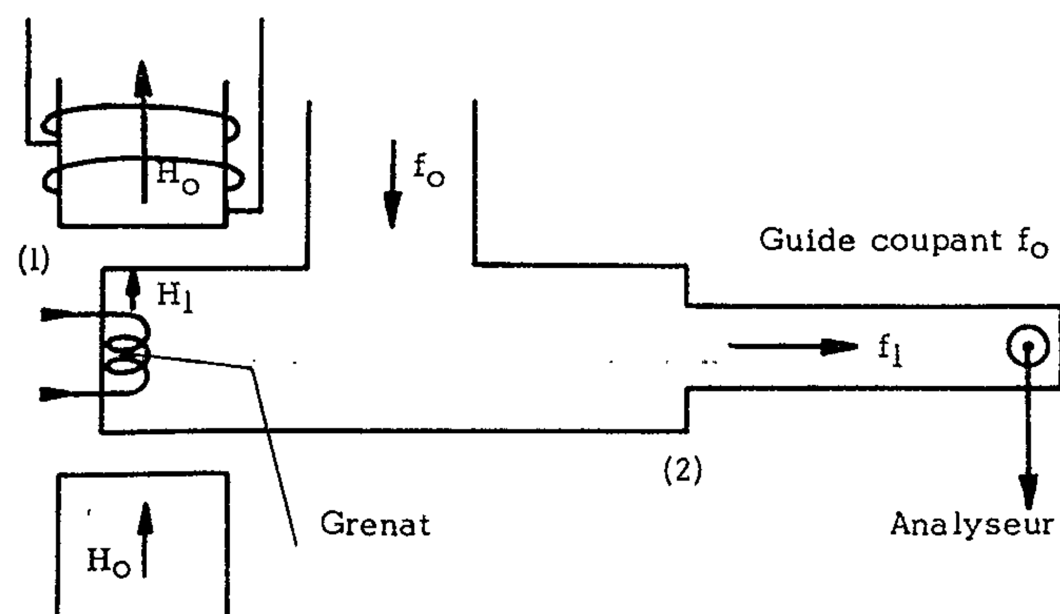


Fig. 1.

progressives [(2), (3), (4)]. La particularité du montage décrit ici réside dans l'utilisation de tronçons de guides d'ondes résonnants pour la fréquence fondamentale f_0. Le grenat est alors placé en un ventre du champ magnétique hyperfréquences. De plus, nous avons procédé à l'exploration du spectre émis.

Le circuit microondes est représenté sur la figure 1. Nous opérons en bande X ($f_0 = 8{,}9$ GHz). La section résonnante du guide est limitée par

l'extrémité (1) du guide d'ondes et la transition (2) vers un guide de section plus réduite qui joue le rôle de filtre passe-haut éliminant la fréquence fondamentale. L'impulsion H_1 est obtenue par la décharge brutale d'une ligne de longueur 20 m préalablement chargée sous une tension pouvant

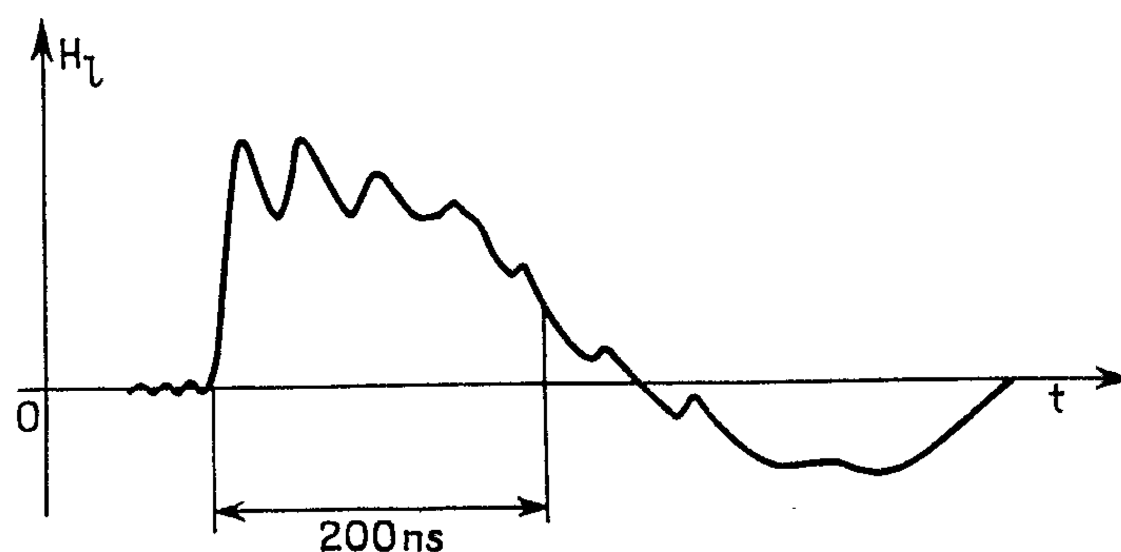


Fig. 2.

atteindre 3 000 V. La tension de décharge est réglée par un éclateur à étincelle. Le courant de décharge parcourt un micro-solénoïde (2,5 mm de diamètre) placé autour du grenat. L'impédance de décharge est voisine de l'impédance caractéristique de la ligne qui est ici de 1,6 Ω. On obtient ainsi des impulsions dont le temps de montée est de l'ordre de 10 ns et la durée de 200 ns (*fig.* 2).

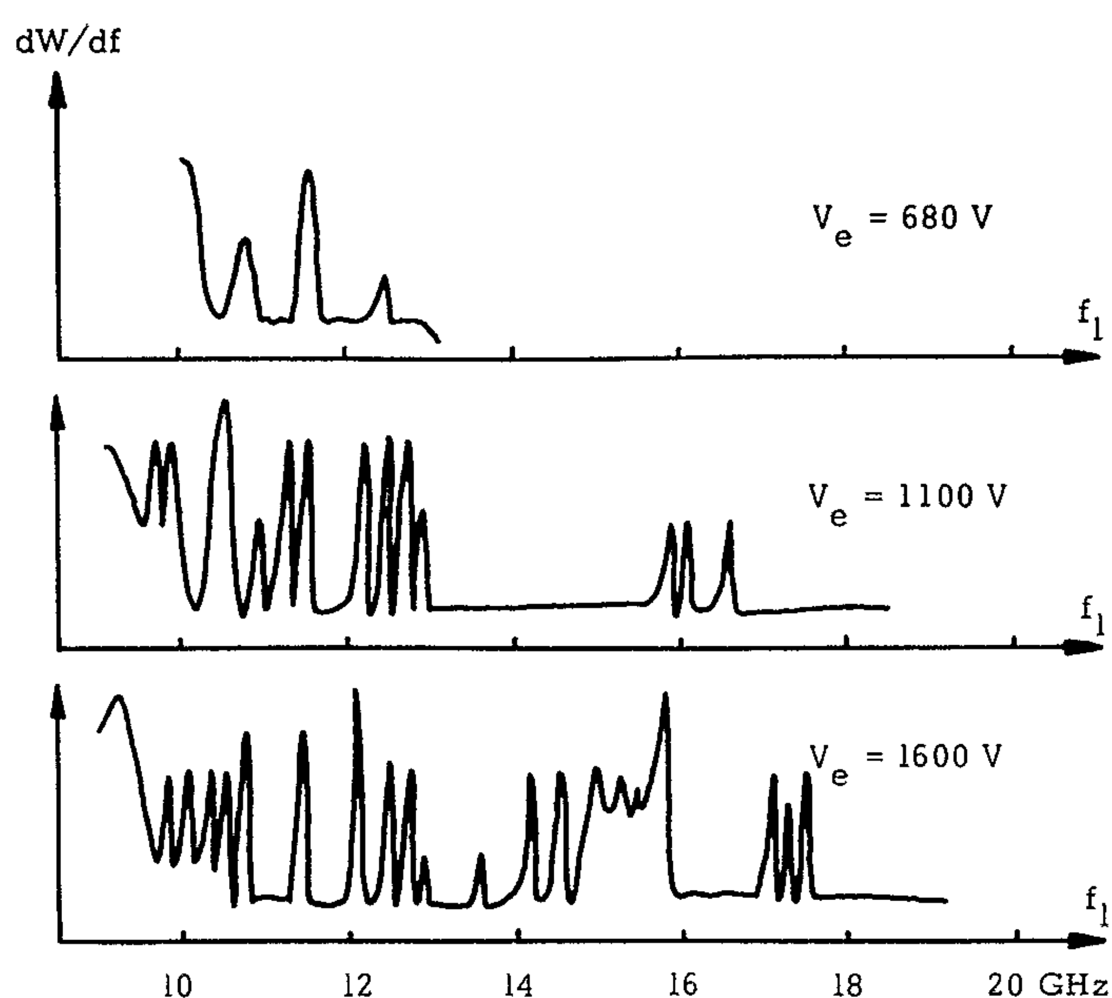


Fig. 3.

La figure 3 représente les spectres obtenus pour quelques valeurs du courant de décharge. Ils se caractérisent par une zone assez fournie et proche de la fréquence de la résonance fondamentale. Ensuite, on trouve

des raies associées en groupes qui s'étendent vers les fréquences élevées jusqu'à une valeur limite de cette fréquence. Par le calcul ainsi que par l'étude de modèles agrandis, nous avons évalué la valeur du rapport champ/courant dans le dispositif destiné à produire l'impulsion. La fréquence maximale d'émission vérifie approximativement la formule (1). Il nous a semblé préférable de déterminer dans chaque cas le rapport de l'écart maximal $f_1 - f_0$ à la tension correspondante V_e de l'éclateur. Ce rapport demeure sensiblement constant comme le montre le tableau ci-dessous :

Tension éclateur V_e (volts).	Fréquence maximale f_1 (MHz).	$\frac{f_1 - f_0}{V_e}$.
680	12 250	4,95
800	12 950	5,07
1 100	15 300	5,80
1 600	17 450	5,35

La composante extrême du spectre semble donc correspondre à l'application du front H_1 tandis que les composantes de fréquence moindre résulteraient d'émissions ultérieures correspondant par exemple aux changements successifs de signe pour H_1. Une interprétation plus précise est à l'étude en introduisant le temps de relaxation radiatif qui correspond à la durée de l'impulsion nécessaire pour provoquer l'émission au voisinage de la fréquence maximale. Ces travaux se poursuivent en vue de sélectionner la fréquence de sortie par l'utilisation de circuits microondes également résonnants sur cette fréquence.

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) F. R. Morgenthaler, *I. R. E. Trans.*, MTT. 7, janvier 1959, p. 6.

(2) M. R. Stiglitz et F. R. Morgenthaler, *J. Appl. Phys.*, suppl. 31-5, mai 1960, p. 37.

(3) B. J. Elliott, T. Schaug-Petterson et M. J. Shaw, *I. R. E. Trans.*, MTT. 9, janvier 1961, p. 92.

(4) P. D. Coleman, *I. R. E. Trans.*, MTT. 11, septembre 1963, p. 271 (mise au point bibliographique).

(*Laboratoires d'Électronique et de Radioélectricité, École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode rapide d'analyse des raies de diffraction dues au doublet $\alpha_1\alpha_2$.* Note (*) de M. **Yusuf Tekiz**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Le développement de la fonction $f(\theta)$ représentant la composante α_1 sous la forme d'une série limitée à termes de signes alternés, permet l'utilisation d'une méthode graphique ne nécessitant pas le choix d'un point de départ de la raie par rapport au fond continu.

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent souvent des raies élargies dont le profil résulte de la superposition des composantes α_1 et α_2 de la radiation employée. Pour obtenir la position exacte du maximum correspondant à α_1 et la largeur intégrale de cette raie, il faut, à partir du profil expérimental, trouver le profil correspondant à la composante α_1. Une méthode graphique, très employée, a été proposée par Rachinger (1). Elle est fondée sur la connaissance de l'écart $\delta\theta$ qui sépare les angles θ_1 et θ_2 correspondant à λ_{α_1} et λ_{α_2} et du rapport des intensités des deux composantes, généralement admis égal à 1/2.

Nous proposons une méthode graphique basée d'une part sur ces hypothèses et d'autre part sur une observation de J. W. M. Dumond et H. A. Kirpatrick [(2), (3)] relativement aux raies diffusées par effet Compton : Si $F(\theta)$ représente le profil de la raie expérimentale et $f(\theta)$ la courbe de la composante α_1, la composante α_2 est représentée par $(1/2)\,f(\theta-\delta\theta)$ et l'on a la relation

$$f(\theta)=F(\theta)-\frac{1}{2}f(\theta-\delta\theta).$$

En s'appuyant sur les mêmes hypothèses, on peut exprimer $(1/2)\,f(\theta-\delta\theta)$

$$\frac{1}{2}f(\theta-\delta\theta)=\frac{1}{2}F(\theta-\delta\theta)-\frac{1}{4}f(\theta-2\delta\theta),$$

d'où

$$f(\theta)=F(\theta)-\frac{1}{2}F(\theta-\delta\theta)+\frac{1}{4}f(\theta-2\delta\theta).$$

On peut écrire de même

$$\frac{1}{4}f(\theta-2\delta\theta)=\frac{1}{4}F(\theta-2\delta\theta)-\frac{1}{8}f(\theta-3\delta\theta).$$

En poursuivant ce calcul, on obtient pour la fonction $f(\theta)$ l'expression

$$f(\theta)=F(\theta)-\frac{1}{2}F(\theta-\delta\theta)+\frac{1}{4}F(\theta-2\delta\theta)-\frac{1}{8}F(\theta-3\delta\theta)+\ldots\pm\frac{1}{2^n}f(\theta-n\delta\theta).$$

On se trouve en présence d'une série alternée limitée dont tous les termes peuvent être évalués puisqu'ils sont relatifs à la courbe expéri-

mentale, sauf le dernier qui tend rapidement vers zéro dès que n atteint les valeurs de 5 ou 6. D'une façon générale :

$$f(\theta) = \mathrm{F}(\theta) + \sum_{1}^{n} (-1)^n \frac{\mathrm{F}(\theta - n\,\delta\theta)}{2^n}.$$

L'application de cette expression analytique à la recherche de $f(\theta)$ peut être effectuée de la façon suivante :

Soit (*fig.* 1) le profil expérimental représenté en trait plein. On prépare une grille à traits verticaux distants de $k\delta\theta$. $\delta\theta$ est fourni par la relation

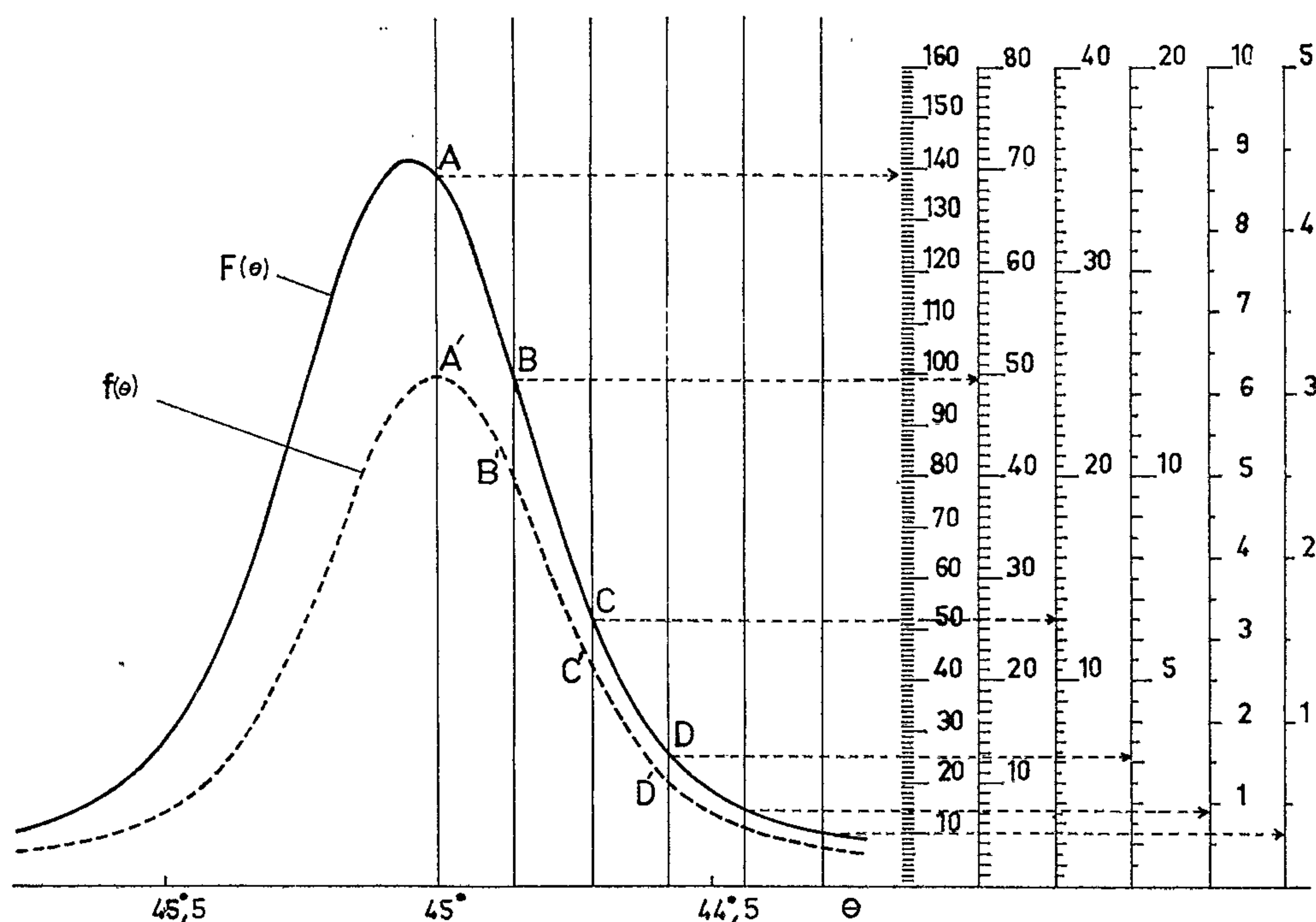


Fig. 1.

$\delta\theta = (\delta\lambda/\lambda)\ \mathrm{tg}\,\theta$ et varie donc avec l'angle θ; k est une constante qui dépend des conditions expérimentales : grandissement de l'enregistrement microdensitométrique ou échelle de l'enregistrement au diffractomètre.

Pour la raie choisie, correspondant à la figure 1, avec

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{0{,}0038\ \text{Å}}{1{,}5405\ \text{Å}} \quad \text{et} \quad \theta = 45^\circ, \quad \text{nous avons} \quad \delta\theta = 0{,}^\circ 14.$$

Les conditions d'enregistrement : vitesse du goniomètre, vitesse de déroulement papier entraînant pour k la valeur de $k = 106{,}66\ \text{mm}/\theta^\circ$ d'où $k\,\delta\theta = 15$ mm.

Cette grille réalisée avec ce pas de 15 mm, sur papier transparent ou sur film est appliquée, comme l'indique la figure 1, sur l'enregistrement. On repère les intersections des traits verticaux avec le profil expérimental et l'on note les ordonnées correspondantes A, B, C, D, ... Dans l'exemple

choisi, l'ordonnée du point A' de la raie α_1 correspondant au point A du profil résultant est donnée par

$$139 - 49,5 + 13,0 - 3,1 + 0,9 - 0,3 = 100 \text{ mm}.$$

Les autres points de α_1, B', C', D', ... sont obtenus de la même façon sans déplacer la grille. Le même procédé s'applique à n'importe quel point de la raie expérimentale.

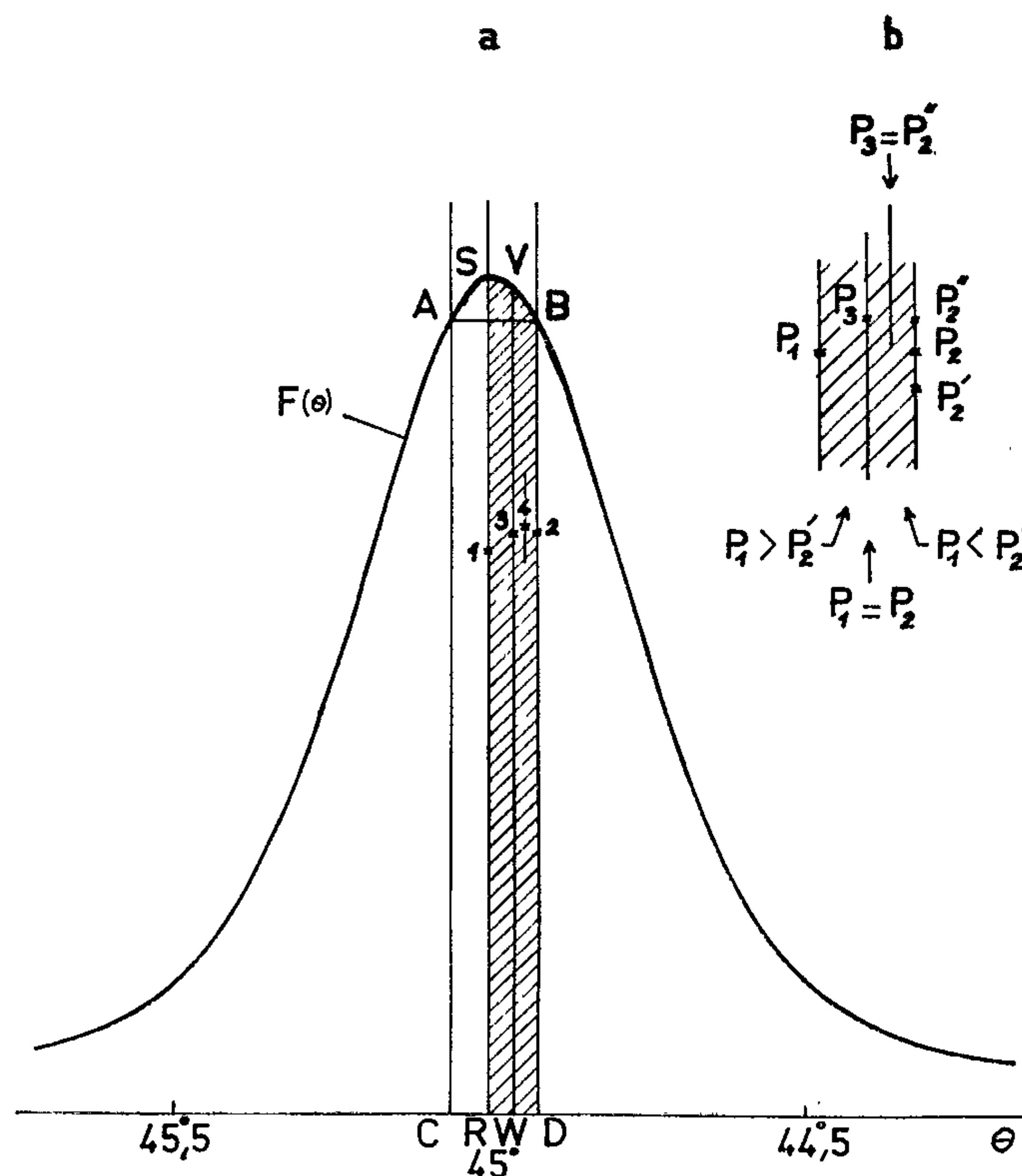


Fig. 2.

On voit qu'il suffit de considérer en général les cinq premiers termes de la série pour obtenir une précision suffisante en raison de la décroissance rapide due au coefficient 2^n. Afin de faciliter le calcul, on a porté sur le film six échelles qui permettent de trouver immédiatement la valeur du terme correspondant au point considéré.

A la différence de la méthode de Rachinger, il est possible de commencer la recherche des ordonnées de la courbe $f(\theta)$ à n'importe quel angle à l'intérieur de la raie. Cependant, il faut observer que $\delta\theta$ n'est pas une constante; une erreur fondamentale provient de ce que les termes de la série postulent $\delta\theta$ constant; mais comme les termes utilisés sont de signe alterné et décroissent vite, on peut négliger cette erreur. En toute rigueur, il faudrait utiliser en chaque point une grille impliquant un $\delta\theta$ correspondant à l'angle θ relatif à ce point.

Si l'on utilise une seule grille pour une même raie, on peut faire des réserves sur l'exactitude des ordonnées des points de la courbe $f(\theta)$ les plus éloignés de l'angle θ pour lequel la grille a été préparée. En conséquence, c'est surtout la forme des pieds de raie qui peut être affectée. D'ailleurs, toute méthode fondée sur la constance de $\delta\theta$ est entachée de la même erreur et divers auteurs consultés [(4), (5)] ne semblent pas l'avoir signalée.

Cette méthode graphique permet de déterminer rapidement et de façon précise la hauteur maximale du pic α_1. L'abscisse de ce pic se trouve comprise dans la bande ABCD (*fig.* 2 *a*) obtenue en déplaçant la grille sur l'enregistrement de façon à obtenir les points A et B, intersections du profil avec les verticales AC et BD espacées de $\delta\theta$, tels que AB soit l'horizontale parallèle au tracé du fond. Le sommet de la courbe α_1 se trouve dans l'aire hachurée. On cherche par la méthode déjà décrite, P_1, l'ordonnée de $f(\theta)$ sur la droite SR et P_2 sur BD; P_2 peut être à la même cote que P_1; dans ce cas, le sommet du pic α_1 se trouve sur l'axe de la bande hachurée et l'on peut déterminer son ordonnée. Si P_2 se trouve au-dessous ou au-dessus de la cote de P_1, points P'_2 ou P''_2 (*fig.* 2 *b*), on cherche l'ordonnée de P_3 sur VW axe vertical de la bande hachurée. La position de P_3 par rapport à P'_2 ou P''_2 permet la recherche de la position du sommet α_1 par la même méthode d'approximations successives.

La figure 2 *a* montre la disposition des points 1, 2, 3, 4 qui dessinent le sommet de la courbe $f(\theta)$.

La hauteur du pic α_1 suffit à la détermination de la largeur intégrale.

La méthode proposée permet de s'affranchir du choix souvent difficile d'une origine du profil de la raie expérimentale, choix nécessaire avec la méthode de Rachinger. On en voit l'intérêt dans le cas de la figure 1 où la courbe expérimentale présente un profil qui se raccorde au fond continu à une grande distance du centre de gravité de la raie.

La méthode ne nécessite pas le tracé de la composante α_2 en général inutile et paraît d'une application simple et rapide dans de nombreux cas d'élargissements de raies.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) W. A. Rachinger, *J. Sc. Instrum.*, 25, 1948, p. 254.
(2) J. W. M. Dumond et H. A. Kirkpatrick, *Phys. Rev.*, 2e série, 37, 1931, p. 136.
(3) J. W. M. Dumond, *Rev. Mod. Phys.*, 5, 1933, p. 31.
(4) R. S. Pease, *J. Sc. Instrum.*, 25, 1948, p. 353.
(5) T. R. Anantharaman et J. W. Christian, *Brit. J. Appl. Phys.*, 4, 1953, p. 155.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des noyaux de fluor d'un liquide baignant un charbon.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Grivet**, transmise par M. Alfred Kastler.

Description d'expériences de polarisation nucléaire par double effet, portant sur des liquides fluorés baignant des charbons.

Nous décrivons une tentative d'extension au noyau fluor de la méthode de polarisation dynamique par effet solide découverte par Uebersfeld ([1]) et Abragam ([2]). Les échantillons sont constitués de liquides organiques fluorés, adsorbés sur des charbons paramagnétiques.

a. Les charbons. — Les spins électroniques sont contenus dans des charbons (semi-cokes) préparés par chauffage, à des températures comprises entre 300 et 500°C, de houilles de Faulquemont. Les caractéristiques de ces charbons sont données dans les thèses de Erb et de Mme Jacubowiez ([3]). Rappelons les données essentielles relatives à une température de préparation de 400°.

Nombre d'atomes de carbone par atome d'hydrogène : 1,5;

Nombre de centres par gramme : 3.10^{19};

Largeur apparente de la raie : 8 gauss.

Ces charbons à raie relativement large donnent lieu au double effet (ou effet solide), contrairement aux charbons traités à haute température, dont les raies sont rétrécies par échange et qui donnent lieu à un effet Overhauser; le fort paramagnétisme de ce dernier type de charbon rendrait difficile l'observation des raies nucléaires. Les charbons sont broyés en grains d'environ 40 µ de diamètre. La surface totale présentée dans cet état est comprise entre 100 et 200 m²/g; la plus grande part de cette surface est attribuable à des micropores, dont les dimensions transversales sont de quelques 20 Å ([4]).

b. Composés fluorés. — Nous avons utilisé des composés fluorés commerciaux (fréons et génétrons), ainsi que leurs homologues hydrogénés. Les temps de relaxation nucléaire de $CHFCl_2$ ont été mesurés par Gutowsky ([5]). Le temps de relaxation spin-réseau de ^{19}F dans $CF_2ClCFCl_2$ débarrassé d'oxygène est d'environ 10 s.

c. Appareillage. — Le montage utilisé a déjà été décrit ([3]); nous n'en rappellerons que les caractéristiques essentielles. Le champ directeur, d'intensité 3 340 gauss, est produit par un aimant Varian 12 pouces. Un klystron Varian V 58, réglé à la fréquence de 9 360 MHz, délivre une puissance maximale de 5 W.

L'échantillon, contenu dans un tube calibré de 5 mm, est placé selon l'axe d'une cavité cylindrique résonnant sur le mode TE_{011}. Autour de l'échantillon, et dans un plan vertical, est disposée une bobine plate,

de section rectangulaire, qui constitue la self d'un autooscillateur de Robinson [6]. On peut ainsi observer la résonance nucléaire du fluor vers 13,35 MHz et celle du proton vers 14,2 MHz. La valeur exacte est déterminée avec précision par un compteur électronique Rochar. Le signal nucléaire est observé à l'oscillographe.

d. Résultats. — Les diverses associations de liquides et de charbons examinées sont décrites par le tableau suivant; on a désigné les charbons par leur température de préparation, et l'on a indiqué les phénomènes observés.

	Température de traitement.				
	300°.	350°.	400°.	450°.	500°.
$CF_2ClCFCl_2$...	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	–	–
$CH_2ClCHCl_2$..	Polarise H	–	–	Polarise H	–
$CFCl_3$........	–	–	Aucun effet	–	–
$CHCl_3$........	Polarise H	–	–	Polarise H	–
CF_2Cl_2........	Aucun effet	Aucun effet		–	Aucun effet
CH_2Cl_2.......	Polarise H		–	–	–
$CHFCl_2$.......	–	Polarise H et F	Polarise H et F	–	–

Bien que les combinaisons adsorbat/charbon n'aient encore été éprouvées qu'en petit nombre, il paraît bien établi qu'il est impossible de polariser, par double effet, les noyaux de fluor dans un corps ne contenant pas de protons.

Par contre, on observe une augmentation (ou un renversement) du signal nucléaire de ^{19}F (et aussi du signal de ^{1}H) dans les substances comme $CHFCl_2$.

e. Interprétation. — Les phénomènes présentés peuvent relever d'au moins quatre types d'explications, que nous allons examiner brièvement.

1. *Dégradation des centres paramagnétiques par réaction avec certains composés fluorés.* — C'est l'interprétation proposée par Van der Ven [7]; elle est ici à rejeter, puisque nous avons pu observer une raie électronique normale, quels que soient l'adsorbat et le charbon.

2. *Inaccessibilité des centres due à la taille trop grande des molécules de fréon.* — On a vu que les dimensions des pores étaient de l'ordre de 20 Å; mais leur accès est souvent commandé par des étranglements de 4 à 8 Å [8]; il peut donc se produire un effet de tamis moléculaire. Mais si l'on tient compte de ce que CCl_3F et CCl_3H ont des diamètres de Van der Waals très voisins, et cependant des comportements différents, on voit que cette hypothèse est peu défendable.

3. D'après la théorie de Motchane [9], seuls les noyaux d'une couche de liquide adsorbée à la surface du charbon sont directement polarisés. Il se pourrait que l'affinité d'un composé fluoré pour le charbon soit si faible qu'une telle couche ne puisse se former.

4. Si l'on renonce à l'explication de Motchane, on peut proposer le modèle suivant. Les électrons du charbon polarisent par effet solide les protons propres du charbon (il y a environ 2 000 protons par centre paramagnétique). Il y a ensuite échange de polarisation entre protons du solide et protons du liquide, et enfin, au sein du liquide, effet Overhauser nucléaire entre F et H. Nous avons fait l'expérience de mélange suivante, qui rend plausible cette interprétation. Si l'on ajoute à un échantillon de $CF_2ClCFCl_2$ baignant un charbon (et qui ne donne aucune polarisation dynamique) une quantité égale de l'homologue hydrogéné, $CH_2ClCHCl_2$ (qui ne contient pas de fluor), il apparaît une polarisation du fluor.

Des expériences quantitatives sont en cours pour décider entre les hypothèses 3 et 4, qui nous paraissent les plus vraisemblables.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) E. Erb, J. L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2121.
(2) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.
(3) M. Jacubowiez, *Thèse (Ann. Phys.*, 7, 1963).
(4) P. Chiche, S. Durif et S. Prégermain, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 825.
(5) R. J. C. Brown, H. S. Gutowsky et K. Shimomura, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 76.
(6) F. N. H. Robinson, *J. Sc. Inst.*, 36, 1959, p. 481.
(7) N. S. Van der Ven, *Thèse*, Princeton, 1962.
(8) D. W. Van Krevelen, *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 1961.
(9) J. L. Motchane, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 7, 1962).

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Résonance magnétique,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du cuivre sur la formation de l'état polygonisé.* Note (*) de Mme **Françoise Bourelier**, MM. **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Mise en évidence de l'influence de la pureté du cuivre sur la formation de l'état polygonisé, soit au cours de recuits isochrones à températures variables, soit au cours de recuits isothermes pendant des durées croissantes.

Nous avons déjà décrit « l'aspect moyen » des arrangements de dislocations subsistant dans des échantillons polycristallins [1] de cuivre électrolytique (99,999 %) ou OFHC (99,98 %), allongés de 2,5 %, recuits 6 h à différentes températures, amincis et observés par microscopie électronique en transmission [2].

Nous limitons cette étude au domaine de températures de recuit dans lequel s'édifient les parois de polygonisation (de 450 à 780°C pour le cuivre électrolytique et au-dessus de 550°C pour le cuivre OFHC).

Les aspects observés sur différents cristaux d'un même échantillon sont très hétérogènes : par exemple, un grain peut encore présenter des restes évidents de parois d'écrouissage, alors qu'un cristal adjacent peut déjà posséder un sous-joint de polygonisation : il est donc indispensable de classer les cristaux en catégories représentatives des différentes étapes d'évolution [3].

Les diagrammes des figures 1 expriment le pourcentage de grains dans un état déterminé, en fonction de la température de recuit. Ils définissent les domaines d'existence des structures non polygonisées, préparatoires à la polygonisation et polygonisées. Une structure non polygonisée est caractérisée par des parois d'écrouissage, en cours de dispersion plus ou moins avancée (*fig.* 2 *a*) ou par des alignements de dislocations courts et non organisés en réseaux (*fig.* 2 *b*). L'état préparatoire à la polygonisation est marqué par le perfectionnement local des alignements en réseaux (*fig.* 2 *c*). Enfin un cristal est classé comme polygonisé, s'il présente, au minimum, un alignement continu perfectionné en réseaux et délimitant un domaine fermé (*fig.* 2 *d*).

L'allure des courbes (*fig.* 1) semble indiquer que la période préparatoire à la polygonisation et la polygonisation proprement dite débutent presque simultanément, vers 450°C pour le cuivre électrolytique et seulement vers 530°C pour le cuivre OFHC.

La généralisation de la structure polygonisée à tous les cristaux d'un échantillon de cuivre 99,999 % nécessite un recuit de 6 h vers 780°C : la formation complète de cette structure s'étale donc sur un domaine de températures de 330°C environ. Pour le cuivre OFHC, la polygonisation est beaucoup plus lente : la pente de la courbe de séparation entre domaine

préparatoire à la polygonisation et polygonisation proprement dite est sensiblement deux fois plus faible pour le cuivre le moins pur.

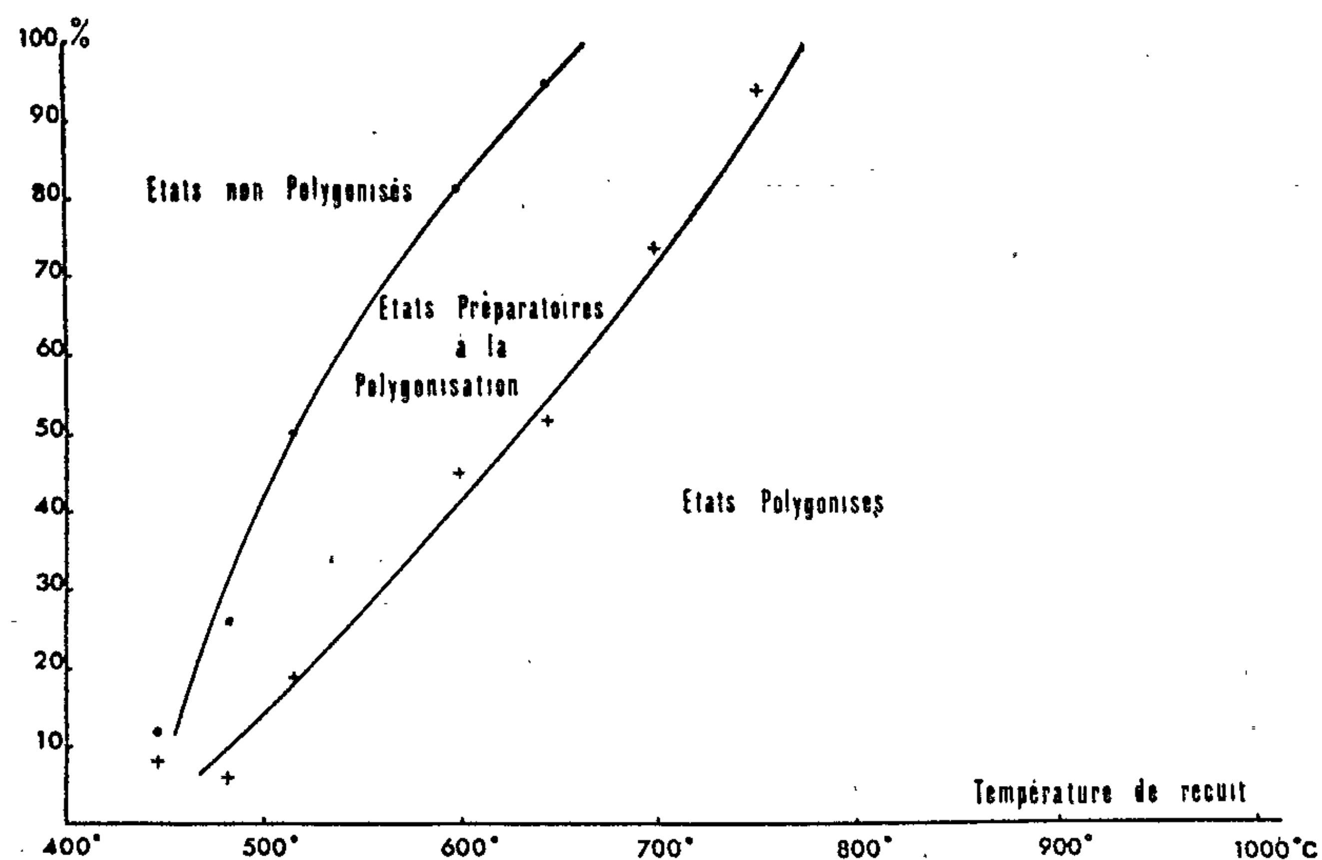


Fig. 1 *a*. — Cuivre électrolytique 99,999 %.

A 600°C par exemple :

41 % des cristaux d'un même échantillon sont polygonisés;
41 % » » » présentent une structure préparatoire à la polygonisation;
18 % » » » ne sont pas polygonisés.

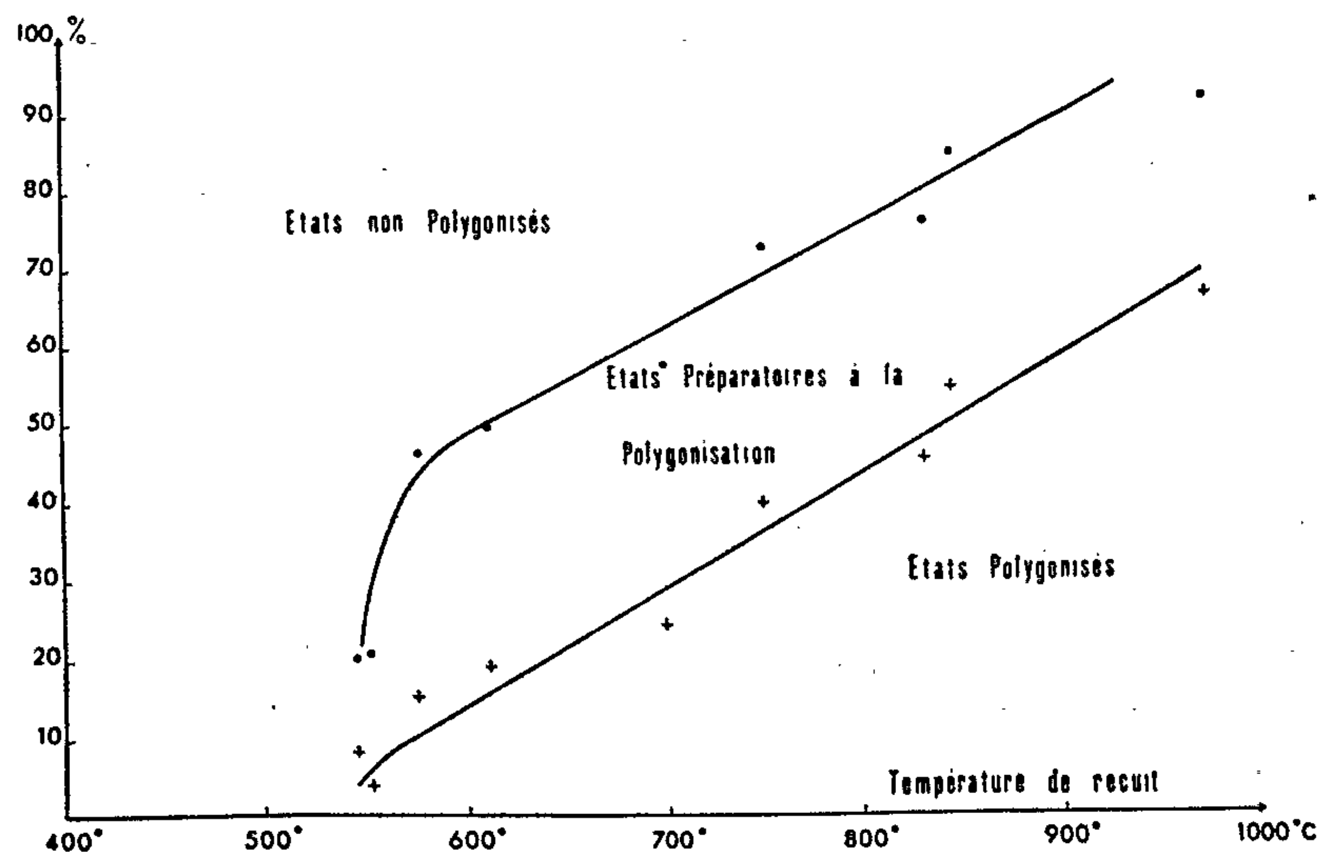


Fig. 1 *b*. — Cuivre OFHC 99,98 %.

Fig. 1. — Domaines d'existence, en fonction de la température de recuit, des structures : non polygonisées, préparatoires à la polygonisation et polygonisées.



Fig. 2 *a*.

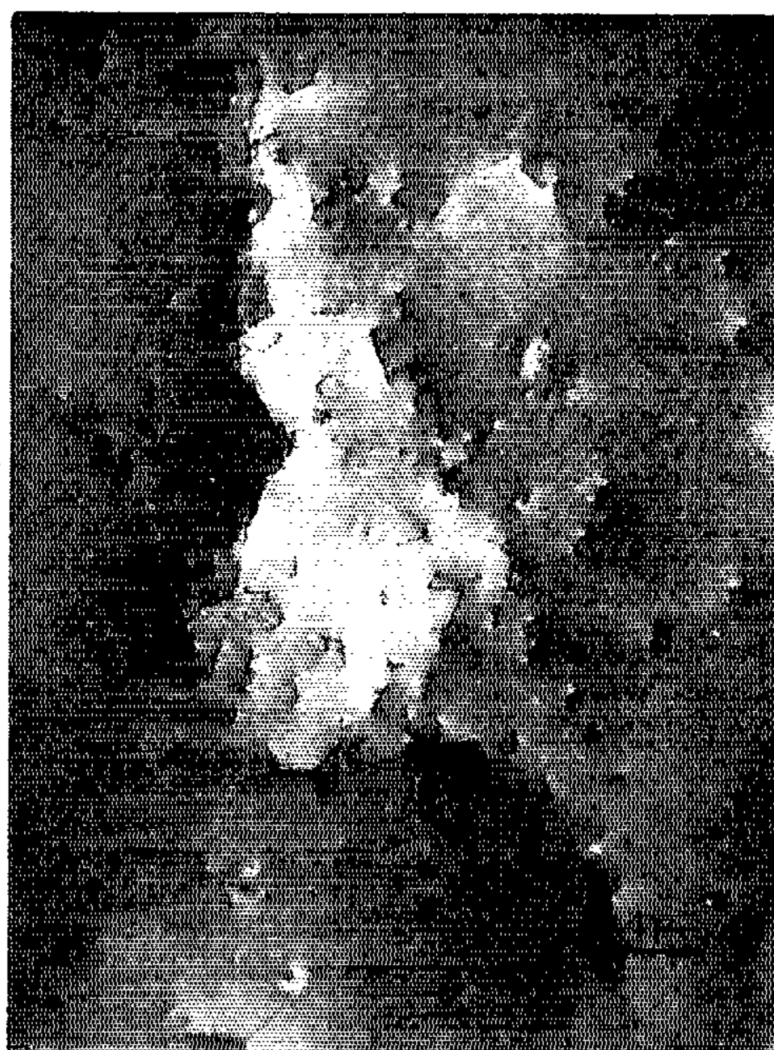


Fig. 2 *b*.

États non polygonisés. — Fig. 2 *a*. — Dispersion avancée de la structure d'écrouissage avec répartition quasi homogène des dislocations. Fig. 2 *b*. — Formation d'alignement simples à partir des dislocations éparses.

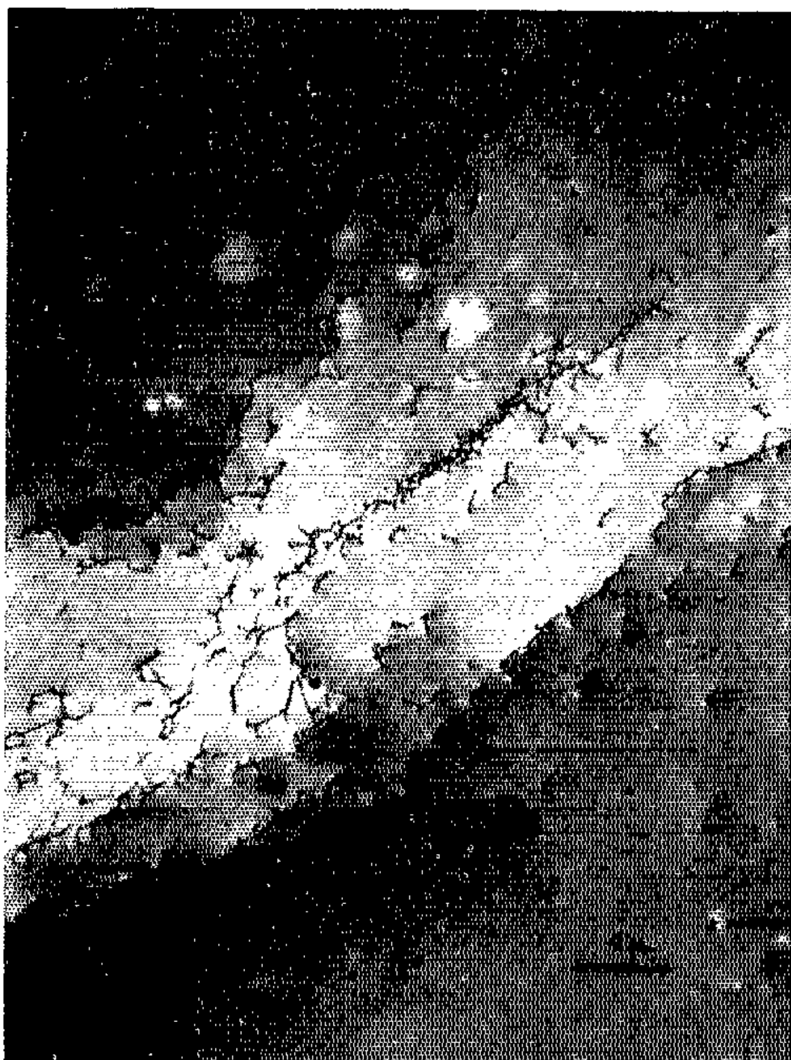


Fig. 2 *c*.



Fig. 2 *d*.

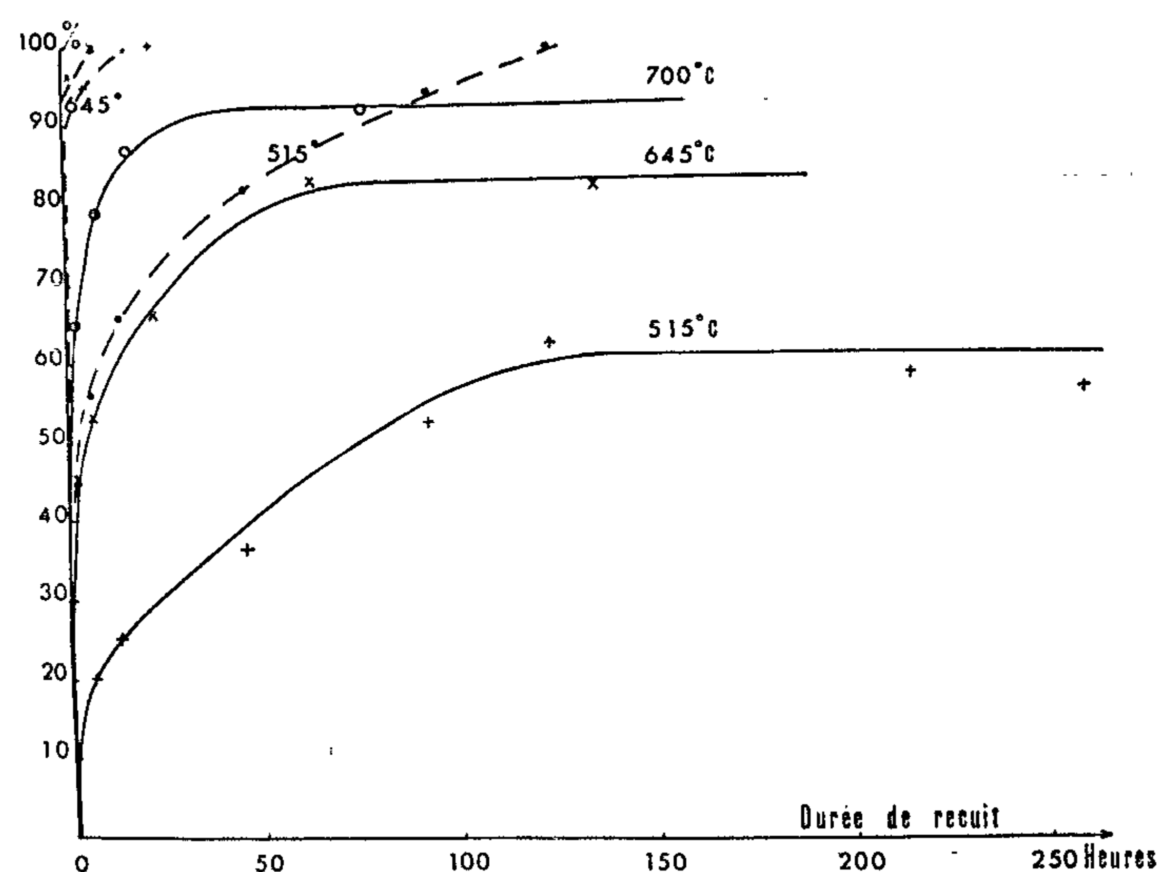
État préparatoire à la polygonisation. — Fig. 2 *c*. — Perfectionnement local des alignements en réseaux.

État polygonisé. — Fig. 2 *d*. — Paroi de polygonisation limitant un domaine fermé.

Fig. 2. — Étapes caractéristiques de la formation de l'état polygonisé : cuivre 99,999 % déformé de 2,5 % par traction et recuit 6 h à 550°C.

Des expériences identiques réalisées avec du cuivre de zone fondue ([4]) donnent des résultats et des courbes sensiblement analogues à celles obtenues avec le cuivre électrolytique.

La première partie de cette étude montre donc que tous les cristaux d'un échantillon de cuivre polycristallin, faiblement écroui, n'évoluent pas simultanément au cours des traitements thermiques : la formation des sous-joints et leur généralisation s'effectuent dans un large intervalle de températures. L'augmentation du taux d'impuretés du métal entraîne non seulement un retard à l'apparition de l'étape préparatoire à la poly-



CUIVRE ELECTROLYTIQUE

Fig. 3. — Domaines d'existence, en fonction de la durée de recuit, des structures : non polygonisées, préparatoires à la polygonisation et polygonisées.

Cas du cuivre 99,999 % recuit à 515, 645 et 700°C. Les courbes en traits pleins correspondent aux courbes limites entre états préparatoires à la polygonisation et états polygonisés. Les courbes en traits pointillés correspondent aux courbes limites entre états non polygonisés et états préparatoires à la polygonisation.

gonisation et de l'état polygonisé, mais aussi une diminution de la proportion des cristaux qui commencent à polygoniser dans un intervalle donné de températures.

Dans une seconde étape de ce travail, nous avons établi les courbes de pourcentage de grains polygonisés en fonction de la durée de recuit, pour les températures de 515, 645 et 700°C (cuivre 99,999 %) et 700°C (cuivre 99,98 %) (*fig.* 3 et 4).

La proportion de grains polygonisés au cours d'un recuit isotherme croît avec la durée du traitement thermique jusqu'à atteindre une limite, qui reste sensiblement constante si l'on prolonge le recuit. Vitesse de polygonisation et valeur limite augmentent avec la température : ainsi pour

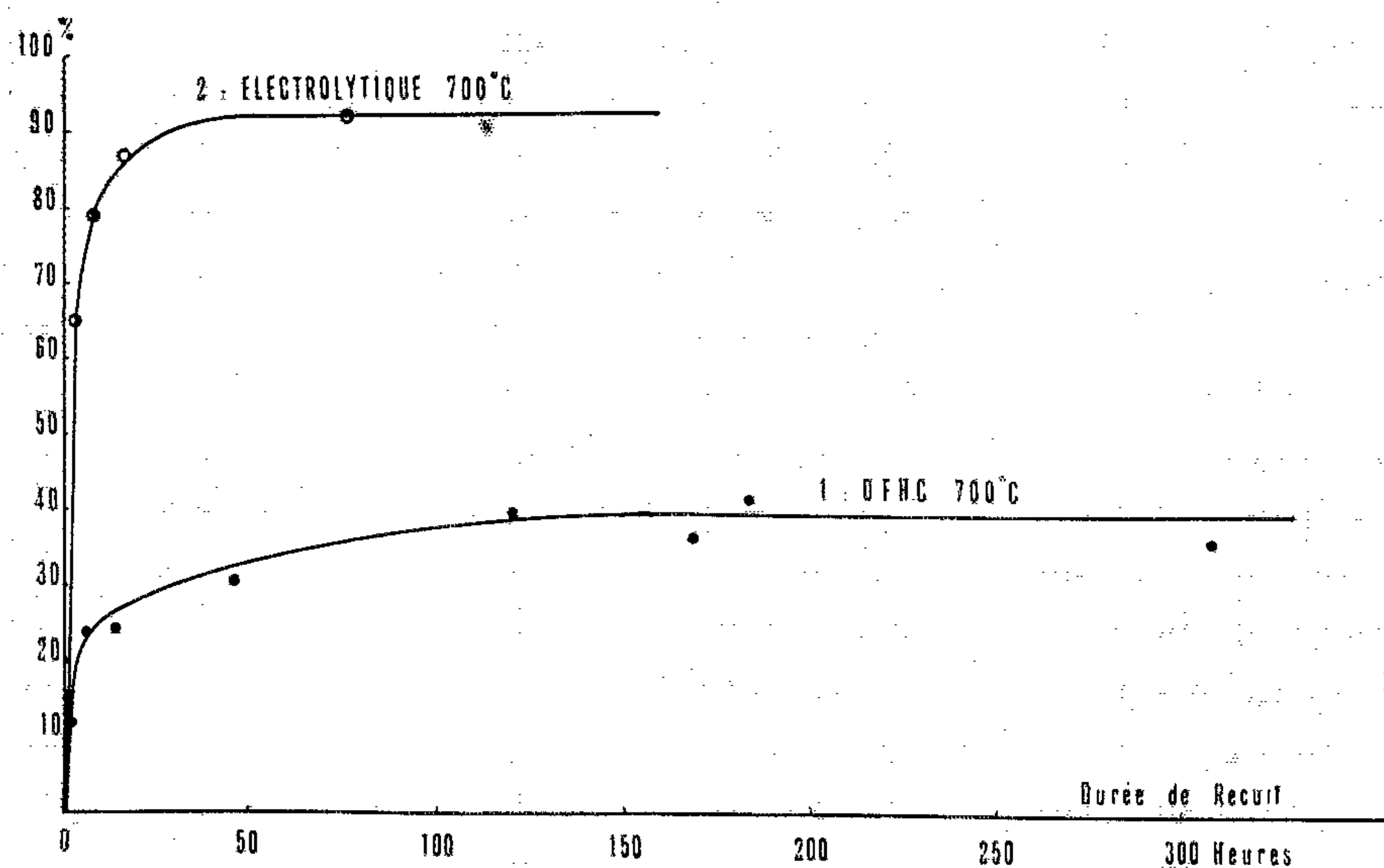


Fig. 4. — Courbes limites entre états préparatoires à la polygonisation et états polygonisés, en fonction de la durée de recuit à 700°C : la courbe 1 est relative au cuivre de pureté 99,98 %. La courbe 2 correspond au cuivre 99,999 %. A durée de recuit égale, le pourcentage de grains polygonisés est toujours plus élevé dans le cas du cuivre le plus pur.

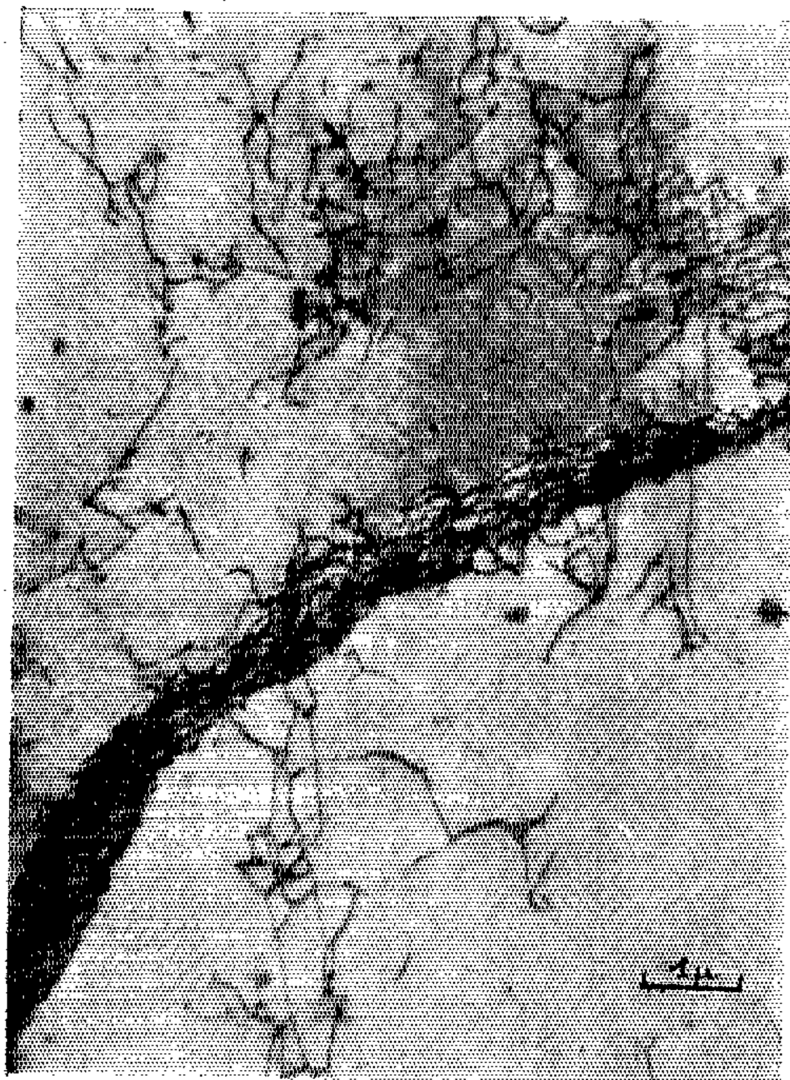


Fig. 5. — Formation de parois de polygonisation directement à partir des contours cellulaires de la structure d'écrouissage : cuivre 99,999 % allongé de 2,5 % et recuit 1 h à 550°C.

le cuivre électrolytique, la proportion de cristaux polygonisés se stabilise vers 60 % après 100 h à 515°C et vers 92 % après 15 h à 700°C.

La comparaison des domaines d'existence de la structure polygonisée de cuivres de pureté différente, pour une même température de recuit, met nettement en évidence l'influence retardatrice des impuretés (*fig.* 4).

L'étude en fonction du temps permet de suivre, de façon continue, la formation de l'état polygonisé, plus particulièrement pour des températures moyennes de recuit où l'évolution est suffisamment lente. Le passage progressif de l'état écroui à l'état polygonisé se ferait de la façon suivante : les dislocations enchevêtrées des parois microcellulaires d'écrouissage se dispersent d'abord dans la matrice et la densité des défauts diminue. Les dislocations restantes se rassemblent alors en donnant des amorces d'alignements qui s'allongent et se perfectionnent ultérieurement par montée des dislocations. Finalement apparaissent de véritables sous-joints sous forme de parois continues. Toutefois, les observations micrographiques suggèrent qu'un second mécanisme d'évolution peut se produire concuremment au premier : des sous-joints pourraient prendre naissance sur l'emplacement d'une paroi d'écrouissage, dont l'ancien tracé serait conservé ([5]) (*fig.* 5).

En conclusion, la structure polygonisée du cuivre est l'aboutissement d'une *évolution lente et progressive* des arrangements de dislocations par glissement et montée dans la très grande majorité des sous-joints. Cette évolution dépend essentiellement de trois facteurs : température, durée de recuit et pureté du métal.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) Dans ces expériences, les éprouvettes de départ ont une cristallisation fine et homogène (en moyenne 250 grains/mm² pour le cuivre électrolytique) obtenue par recuit de 6 h à 1000°C après laminage.

([2]) F. Bourelier et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3103.

([3]) L'expérience a montré qu'il faut dénombrer 70 à 100 cristaux d'un même échantillon pour obtenir une répartition reproductible.

([4]) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 257, 1960, p. 1509.

([5]) La formation sur place de sous-joints, à partir des parois diffuses de la structure cellulaire a été signalée par E. Votava, dans le cas de coupes minces, écrouies et chauffées directement à haute température à l'intérieur du microscope électronique ([6]).

([6]) E. Votava, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 870.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétooptiques des chloroéthylaluminiums et de leurs composés d'addition avec les éthers aliphatiques.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Philippe de Loth**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir observé que, du point de vue de l'effet Faraday, l'incrément de la liaison $\overset{+}{O}-\overset{-}{Al}$ est positif dans les éthérates du monobromoéthylaluminium et négatif dans ceux du dibromoéthylaluminium et du bromure d'aluminium [1], il nous a paru intéressant de faire une étude comparable pour les éthérates des chloroéthylaluminiums.

Nous avons, dans ce but, préparé les composés $Al(C_2H_5)_2Cl$ et $Al(C_2H_5)Cl_2$ que nous avons additionnés aux éthers aliphatiques, en ne nous attachant qu'aux composés du type (1-1).

Les deux accepteurs ont été préparés selon la technique de Grosse et Mavity [2] en faisant réagir $Al(C_2H_5)_3$ sur $AlCl_3$ en proportions convenables. Ils ont été purifiés par distillation fractionnée, le monochloroéthylaluminium ayant subi en outre, au préalable, une ébullition à reflux sur un excès de chlorure de sodium afin d'éliminer le dérivé dichloré [3].

Les composés d'addition avec les éthers ont été tous préparés de la même manière, en faisant réagir l'éther en très léger excès sur le dérivé halogéné refroidi à — 70°C.

TABLEAU I.

		Analyses			
		trouvé %.	calculé %.	É (°C/mm Hg).	d_4^t.
$(C_2H_5)_2ClAl$	Al :	22,27	22,37	$124\text{-}129_{50}$	0,9718 (20)
	Cl :	29,08	29,41		
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_2H_5)_2$	Al :	14,55	13,85	$95_{1,5}$	0,9403 (20)
	Cl :	18,52	18,21		
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_3H_7)_2$	Al :	12,50	12,16	$90_{0,1}$	0,9265 (20)
	Cl :	16,23	15,99		
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_4H_9)_2$	Al :	10,50	10,75	$95_{0,1}$	0,9135 (20)
	Cl :	14,20	14,13		
$(C_2H_5)Cl_2Al$	Al :	20,98	21,24	115_{50}	1,2461 (40)
	Cl :	56,63	55,86		
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_2H_5)_2$	Al :	13,50	13,54	125_2	1,0779 (20)
	Cl :	36,10	35,62		
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_3H_7)_2$	Al :	12,00	11,82	$115\text{-}117_{0,5}$	1,0588 (20)
	Cl :	31,24	31,08		
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_4H_9)_2$	Al :	10,49	10,48	–	1,0162 (20)
	Cl :	28,00	27,57		

On trouvera réunis dans le tableau I les résultats des analyses (gravimétrie de l'oxinate d'aluminium et du chlorure d'argent), ainsi que les points d'ébullition et les densités des produits étudiés.

Le tableau II rassemble les résultats des mesures magnétooptiques obtenues sur ces composés avec le dispositif du laboratoire déjà décrit ([4]). Nous avons fait figurer les rotations magnétiques spécifiques et les rotations moléculaires trouvées et calculées par une loi d'additivité ([5]). La dernière colonne [(*a*) — (*b*)] traduit ce qu'il est commode d'appeler l'incrément de la liaison $\overset{+}{O}—\overset{-}{Al}$, (abstraction faite des effets pouvant être dus à la dissociation des molécules dimères d'halogénoalcoylaluminiums lors de la formation du composé d'addition, rôle qui ne semble pas être très important du point de vue qui nous intéresse) ([6]).

TABLEAU II.

	[ρ] (μ rad).	$[\rho]_M$ (μ rad) trouvé (*a*).	$[\rho]_M$ (μ rad) calculé (*b*).	(*a*) — (*b*).
$(C_2H_5)_3Al$	$6,64_9$	759	-	-
$(C_2H_5)_3Al.OR_2$ (*) : Moyenne				+ 16
$(C_2H_5)_2ClAl$	$6,35_8$	766	-	-
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_2H_5)_2$	$5,71_2$	1 112	1 109	+ 3
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_3H_7)_2$	$5,63_9$	1 250	1 250	0
$(C_2H_5)_2ClAl.O(C_4H_9)_2$	$5,57_6$	1 398	1 396	+ 2
$(C_2H_5)Cl_2Al$	$5,59_9$	710	-	-
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_2H_5)_2$	$5,18_6$	1 032	1 053	— 21
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_3H_7)_2$	$5,13_0$	1 170	1 194	— 24
$(C_2H_5)Cl_2Al.O(C_4H_9)_2$	$5,14_8$	1 323	1 340	— 17

(*) $R = C_2H_5$, C_3H_7, C_4H_9.

Nous avons également rappelé en tête du tableau les résultats déjà obtenus pour $Al(C_2H_5)_3$ et ses éthérates (moyenne pour trois composés d'addition).

L'ensemble de ces résultats permet de constater que l'introduction progressive d'atomes de chlore très électronégatifs dans la molécule de l'acide de Lewis provoque la diminution régulière de l'incrément de rotation de la liaison $\overset{+}{O}—\overset{-}{Al}$ en même temps qu'elle entraîne un accroissement de la force de l'aluminium en tant qu'accepteur.

D'autre part, si l'on compare cet incrément à celui déjà observé dans les dérivés bromés analogues ([1]), on constate qu'il est plus bas pour les composés monochlorés que pour les composés monobromés, ce qui est en accord avec le classement de Cl et Br par ordre d'électronégativité. [La même relation ne s'observe pas pour les dérivés dihalogénés, mais, outre que nous n'avons pu obtenir qu'un seul éthérate de $Al(C_2H_5)Br_2$, la pureté de celui-ci appelle des réserves.]

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2944.
(2) A. GROSSE et J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 106.
(3) D. F. CLEMENS, W. S. BREY et H. H. SISLER, *Inorg. Chem.*, 2, n° 6, 1963, p. 1251.
(4) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3369.
(5) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 70.
(6) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2755.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du rapport des constantes de vitesse du protoxyde d'azote et des ions nitrates avec les électrons solvatés produits par radiolyse γ de solutions aqueuses neutres.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Koulkes-Pujo** et M. **Harvey A. Mahlman**, transmise par M. Georges Champetier.

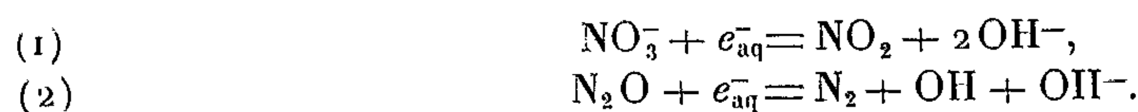
Le rapport des constantes de vitesse du protoxyde d'azote et des ions nitrates avec les électrons solvatés, déterminé par la mesure du rendement de N_2 formé par radiolyse de mélanges de ces deux composés en solution aqueuse, semble montrer que le nitrate de potassium est un capteur d'électrons 2,7 fois meilleur que le protoxyde d'azote. Le rendement en électrons déterminé dans ces conditions est de 2,58.

Il est connu que l'action chimique des rayonnements γ de ^{60}Co sur l'eau se manifeste par la formation des entités oxydantes (ions H_2O^+, radicaux OH) et réductrices (électrons solvatés, atomes H) et des produits moléculaires H_2 et H_2O_2. Les entités réductrices ont été particulièrement étudiées dans le but de déterminer sous quelle forme elles participent aux réactions chimiques avec des solutés, c'est-à-dire soit directement sous forme d'électrons, ou après leur transformation en atomes H ou encore partiellement sous l'une ou l'autre forme.

La détermination des constantes de vitesse, en valeur absolue (au moyen des accélérateurs d'électrons pulsés comme source de rayonnement) ou relative par irradiation de mélanges en solution aqueuse avec les sources ordinaires de ^{60}Co, permet d'établir une échelle de réactivité des solutés avec un intermédiaire déterminé.

C'est dans ce cadre que nous avons irradié aux rayons γ de ^{60}Co des mélanges en solution neutre de N_2O et de NO_3^-, le protoxyde d'azote étant un capteur d'électrons (1) et non de radicaux H, les ions nitrate étant par contre intercepteurs des deux formes.

La compétition pour les électrons s'établit selon les deux réactions



(1) $$NO_3^- + e_{aq}^- = NO_2 + 2\,OH^-,$$

(2) $$N_2O + e_{aq}^- = N_2 + OH + OH^-.$$

Le rendement de formation de N_2 sera d'autant plus grand que la réaction (2) sera rendue plus favorable, en particulier par l'augmentation de la concentration en N_2O ou la diminution de la concentration en nitrate.

La probabilité de la réaction de N_2O avec les électrons peut être représentée par $k_1(N_2O)/[k_1(NO_3^-) + k_2(N_2O)]$ et si l'on établit le schéma cinétique de l'ensemble des réactions, on obtient la relation

$$\frac{1}{G(N_2)} = \frac{1}{G_{e^-}}\left[\frac{1}{1 + \dfrac{k_1\,(NO_3^-)}{k_2\,(N_2O)}}\right],$$

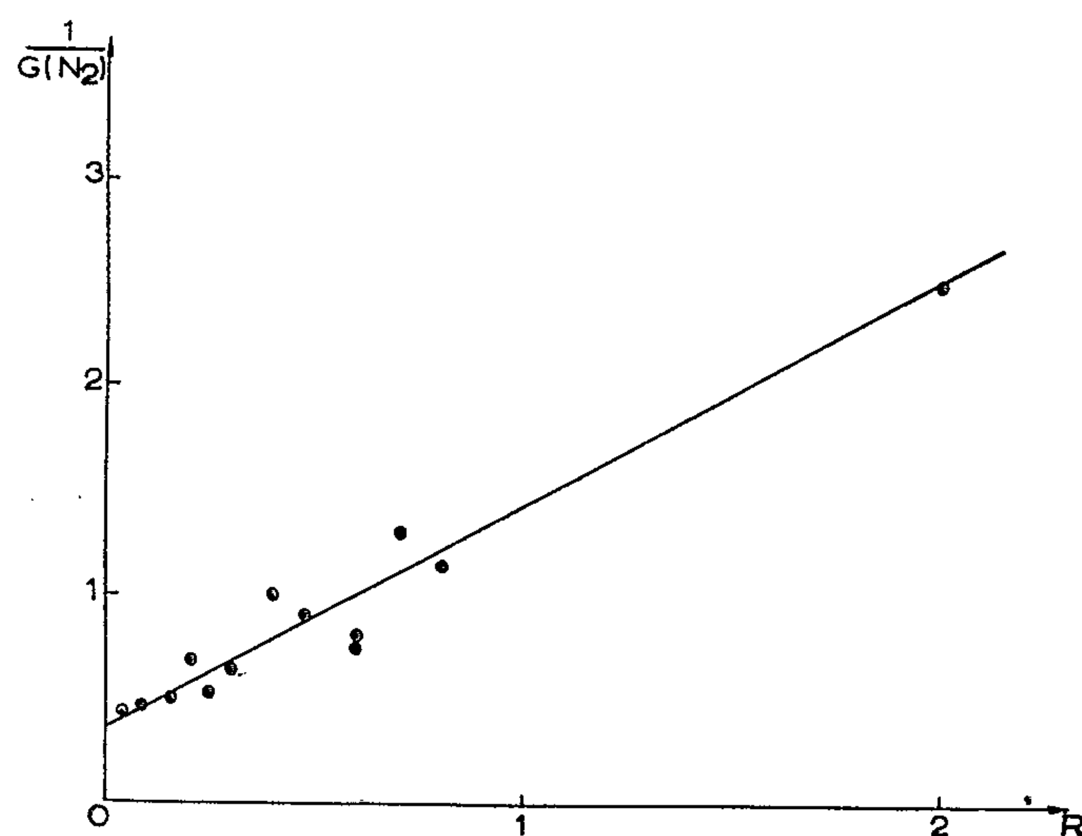
où G est le nombre de molécules formées par 100 eV d'énergie absorbée.

L'azote formé selon (2) est déterminé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne à tamis moléculaire et l'hélium comme gaz porteur.

La principale difficulté de ce dosage réside dans le dégazage préalable des solutions avant l'introduction de N_2O et dans l'étanchéité du système d'irradiation. Des soins doivent particulièrement être pris pour éviter toute trace d'air qui fausserait le dosage.

Les impuretés, principalement des traces d'oxygène, que contient le protoxyde d'azote (É 88,5°C; F 102°,4) sont éliminées par pompages successifs sur le solide à — 196°C, suivis de réchauffages. Pour la mise en solution, on n'utilise que la partie moyenne du distillat, juste avant son emploi. La pression du gaz au-dessus de la solution étant de 700 mm de mercure, la concentration de N_2O dans la solution est de $2{,}5.10^{-2}$ M ([2]). La solution est préalablement désaérée par une méthode qui sera décrite ultérieurement.

Les ions nitrate sont introduits en solution par addition de nitrate de potassium R. P. Prolabo. Les irradiations sont effectuées avec une intensité de $2{,}4.10^{19}$ eV.g^{-1}.mn^{-1}.



Sur la figure ci-dessus, est porté l'inverse du rendement de formation d'azote en fonction du rapport des concentrations NO_3^-/N_2O. L'ordonnée à l'origine de cette droite donne directement l'inverse du rendement en électrons et sa pente le produit $G_{e^-}^{-1} \times k_1/k_2$. La méthode des moindres carrés appliquée à ces résultats permet de calculer :

$$G_{e^-} = 2{,}58 \qquad \text{et} \qquad \frac{k_1}{k_2} = 2{,}75.$$

Pour nous assurer que, dans ces conditions, le protoxyde d'azote ne capte pas d'électrons parents de l'hydrogène moléculaire, ce qui fausserait la détermination de G_{e^-}, nous avons déterminé le rendement de formation de H_2, dans des solutions de bromure de potassium 10^{-3} M et

de N_2O, 2,5.10⁻² M. Le bromure, bon capteur de radicaux OH [3], empêche la destruction de H_2 par les radicaux OH, selon la réaction



$$H_2 + OH = H + H_2O.$$

Il ne diminue pas non plus le rendement en H_2 par capture des précurseurs de celui-ci; il est ainsi tout indiqué pour déterminer si le protoxyde d'azote agit ou non sur les parents de l'hydrogène.

D'après les mesures préliminaires effectuées, le G_{H_2} serait diminué au maximum de 10 %, par action de N_2O. Comme ce pourcentage est dans les limites des erreurs expérimentales, si l'effet existe, il est faible.

Le protoxyde d'azote serait donc moins bon capteur d'électrons que le nitrate dans le rapport 1 : 2,7. Cette valeur est plus faible que celle déterminée par d'autres auteurs [[4], [5], [6]]; par contre, le rendement en électrons est en bon accord en particulier avec celui déterminé par J. Rabani et G. Stein [7]. De plus, ce G_{e^-} est identique à celui qui peut être établi d'après la courbe de normalisation de E. Hayon [8].

L'ensemble de ces résultats sera discuté ultérieurement, après avoir complété ce travail par l'étude de la formation de l'hydrogène, ce qui nous permettra de vérifier la détermination des rapports des constantes de vitesse.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) F. S. DAINTON et D. B. PETERSON, *Proc. Roy. Soc.*, 297 A, 1962, p. 443.
(2) *Handbook of Physics and Chemistry*, 1962-1963, p. 709.
(3) C. J. HOCHANADEL, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 587.
(4) A. APPLEBY, J. SCHOLES et M. SIMIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3891.
(5) J. K. THOMAS, S. GORDON et E. J. HART, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1524.
(6) J. H. BAXENDALE et coll., *Nature*, 201, 1964, p. 468.
(7) J. RABANI et G. STEIN, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1865.
(8) E. HAYON, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1242.

(*Laboratoire Curie, Institut du Radium,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e
et *National Institutes of Health; Special Fellow at the Institut du Radium, on leave from Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la réaction du graphite avec l'oxygène atomique.* Note (*) de MM. **Michel Otterbein** et **Lucien Bonnetain**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans une Note précédente ([6]), nous avons présenté quelques résultats obtenus, à température ambiante, lors de la combustion du graphite dans un courant d'oxygène soumis à la décharge électrique, c'est-à-dire comportant environ 15 % de molécules d'oxygène dissociées en atomes. La vitesse de combustion, relativement faible qui a été trouvée, nous a incités à étudier l'influence de la température en entourant d'un four électrique le tube laboratoire contenant l'échantillon de graphite.

Dans ces expériences l'échantillon était constitué par un bâtonnet (diamètre : 5 mm; longueur : 17 mm) de graphite pur pour spectroscopie et la pression totale d'oxygène était de 0,15 mm de mercure; l'échantillon était placé en dehors de la décharge lumineuse à une distance d'au moins 15 cm de la limite visible de celle-ci. La température était mesurée par un thermocouple placé à l'extérieur du tube laboratoire. Étant donné que la décharge électrique produit, outre la dissociation des molécules, un échauffement du courant gazeux, la question se pose de savoir quelle a été effectivement la température de l'échantillon de graphite. Des expériences annexes nous ont montré qu'après avoir entouré le tube laboratoire d'un isolant, l'échauffement au niveau de l'échantillon était inférieur à 2°C au voisinage de la température ambiante, même si la décharge était maintenue pendant une demi-heure. Les températures rapportées ci-dessous sont donc entachées d'une erreur de quelques degrés, ce qui d'ailleurs n'altère pas la signification des résultats.

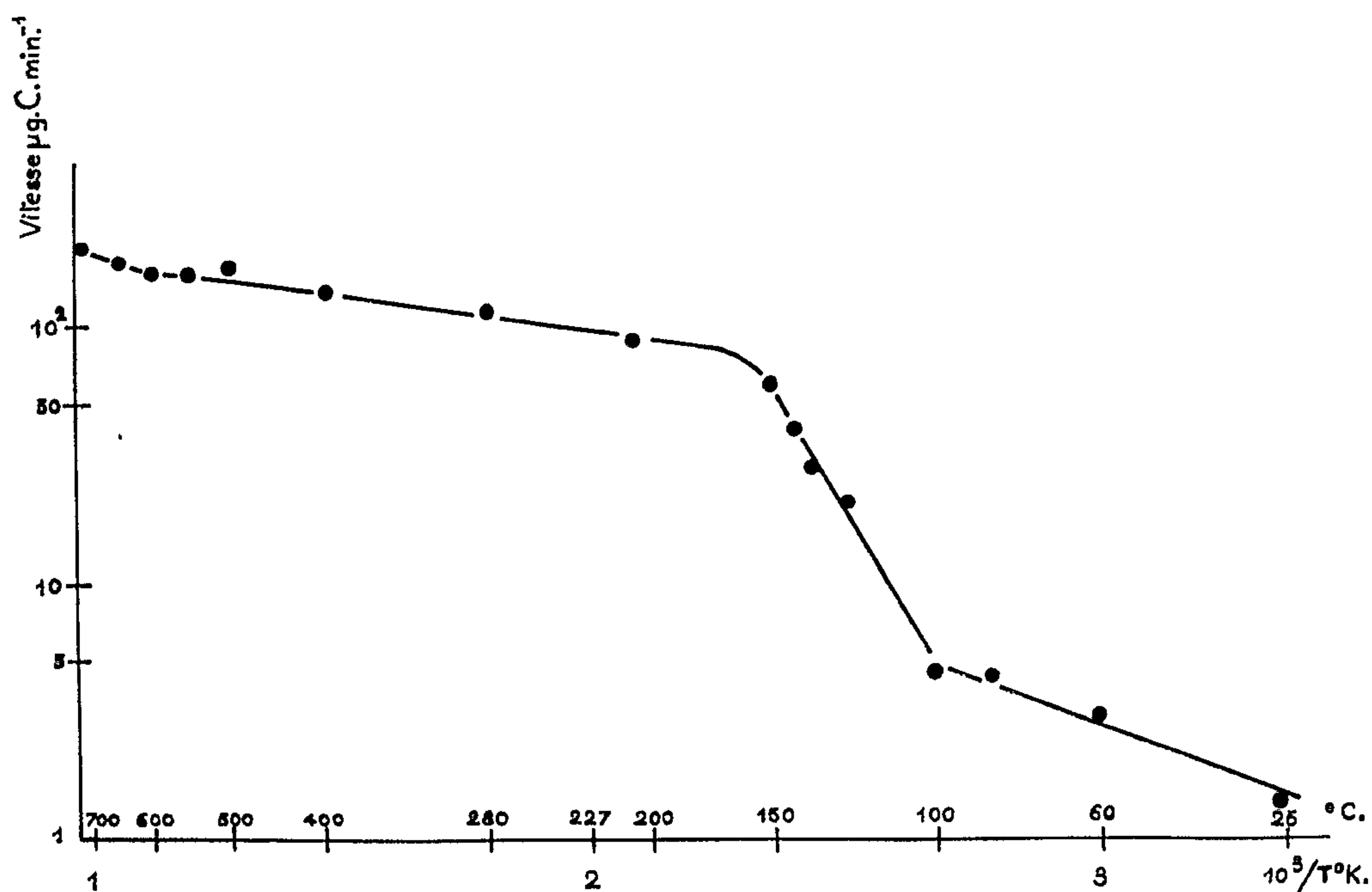
La courbe ci-après représente les variations de la vitesse totale de combustion (échelle logarithmique en ordonnées) en fonction de 1/T°K depuis la température ambiante jusqu'à 700°C.

L'allure même de cette courbe montre qu'il est nécessaire de distinguer trois domaines de température, le premier compris entre la température ambiante et environ 100°C, le second entre 100 et 200°C, et enfin le troisième au-delà de 200°C.

Entre la température ambiante et 100°C, la vitesse de réaction varie peu; l'énergie apparente d'activation est en effet environ de 2,5 kcal.mole^{-1}, mais comme la réaction a lieu en régime de diffusion ([1]), l'énergie d'activation propre de la réaction chimique est donc de 5 kcal.mole^{-1}, valeur qui est faible et en accord avec d'autres observations [([2]), ([3])]. Par ailleurs, dans tout ce domaine de températures, la probabilité pour qu'il y ait réaction avec départ de CO ou de CO_2 lors du choc d'un atome d'oxygène sur la surface (rendement de choc) reste petite, de l'ordre de 10^{-4}. Une aussi petite valeur du rendement de choc des atomes d'oxygène peut s'expliquer

en admettant un recouvrement presque complet de la surface du graphite (du moins, de la surface atteinte pour l'oxygène atomique) par des atomes d'oxygène chimisorbés, formant alors avec les atomes de carbone superficiels ce qu'on appelle les oxydes de surface; dans ces conditions, tout nouvel atome d'oxygène incident rebondit ou éventuellement réagit avec un atome d'oxygène chimisorbé pour redonner la molécule O_2.

Cette couche d'oxydes de surface est thermiquement assez stable jusqu'à 100°C encore que sa vitesse de décomposition soit aisément



Vitesses de réaction d'un graphite pour spectroscopie avec l'oxygène atomique en fonction de la température.

mesurable; sa décomposition aux températures inférieures ne met en jeu aucune étape chimique comportant une forte énergie d'activation car il est probable que les atomes d'oxygène très réactifs se fixent en rompant ou affaiblissant les liaisons entre les atomes de carbone.

Aux températures supérieures à 200°C, la vitesse de combustion dépend également assez peu de la température. Une étude détaillée des conditions d'écoulement et de diffusion des gaz avec le dispositif expérimental utilisé nous a montré que cette vitesse de réaction correspond sensiblement au débit maximal des atomes d'oxygène susceptibles d'atteindre la surface du graphite. La vitesse globale de réaction étant alors limitée par un phénomène de diffusion en phase gazeuse ne peut présenter qu'une très faible énergie apparente d'activation qui ne permet pas de déduire l'énergie vraie d'activation de la réaction chimique. Ainsi au-dessus de 200°C, on est amené à considérer que le rendement de choc de l'oxygène atomique

est supérieur à 10^{-1}, c'est-à-dire tend vers l'unité; un tel rendement de choc n'est possible que si la surface n'est pratiquement pas recouverte de substances chimisorbées. A partir de 400°C, la vitesse de réaction croît de façon plus sensible avec la température parce que la réaction de l'oxygène moléculaire n'est plus négligeable.

Enfin, dans le domaine des températures comprises entre 100 et 200°C, la vitesse de réaction varie relativement beaucoup avec la température, l'énergie apparente d'activation étant d'environ 15 kcal.mole^{-1}, soit 30 kcal.mole^{-1} pour la réaction chimique compte tenu du régime de diffusion. Il est clair que ce domaine de températures correspond à la transition entre les deux conditions de réaction décrites ci-dessus.

Une courbe très semblable a été obtenue lorsque l'échantillon est constitué par une plaquette de pyrographite.

En résumé, la vitesse globale de combustion est limitée, d'une part, aux températures inférieures à 100°C, par la vitesse de décomposition des oxydes de surface et, d'autre part, aux températures supérieures à 200°C, par la vitesse d'apport des atomes d'oxygène.

L'interprétation proposée suppose donc que les oxydes de surface qui se forment dans la réaction avec l'oxygène atomique sont très instables au-dessus de 200°C. Cette hypothèse est corroborée par l'observation rapportée antérieurement ([6]) relative à l'influence des dégazages sous vide sur la vitesse ultérieure de combustion à température ambiante; on avait, en effet, constaté que la grande vitesse initiale de combustion était la même quelle que soit la température du dégazage dès que celle-ci atteint ou dépasse 200°C. Ainsi donc les oxydes de surfaces qui se forment dans la combustion avec l'oxygène atomique ont une stabilité thermique inférieure à ceux qui se forment dans la combustion avec l'oxygène moléculaire [([4]), ([5])] qui n'a lieu d'ailleurs qu'à des températures nettement plus élevées.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, III, Academic Press, 1951, p. 249.

([2]) H. Marsh, E. O'Hair, R. Reed et W. E. K. Wynne-Jones, *Nature*, 198, 1963, p. 1195.

([3]) G. R. Hennig, *Proc. 4th Conf. on Carbon*, Pergamon Press, 1960, p. 145.

([4]) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 246, 1957, p. 105; L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 34.

([5]) N. R. Laine, F. J. Vastola et P. L. Walker, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, II, Pergamon Press, 1961, p. 211.

([6]) M. Otterbein et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2563.

(*Service de Génie chimique*
de l'Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des tétrachlorure et tétrabromure de tellure*, $TeCl_4$ *et* $TeBr_4$. Note (*) de MM. **Parviz Khodadad**, **Pierre Laruelle** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Jean Wyart.

Les deux composés $TeCl_4$ et $TeBr_4$ cristallisent dans le système monoclinique. Les paramètres de $TeCl_4$ sont : $a = 17,1$ Å, $b = 10,4$ Å, $c = 15,3$ Å et $\beta = 116°30'$; $d_0^4 = 3,01$, avec Z = 16 la densité théorique est 2,95 g/ml. Les paramètres de $TeBr_4$ sont : $a = 17,9$ Å, $b = 10,9$ Å, $c = 15,9$ Å et $\beta = 116°30'$; $d_0^4 = 4,30$, avec Z = 16 la densité théorique est 4,27 g/ml. Le groupe d'espace est C 2/c ou Cc. Les cristaux allongés suivant [201] sont maclés par rotation de 180° autour de [201] ou [001].

A la suite de la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation de tétrachlorure de tellure $TeCl_4$ [1], nous avons entrepris l'étude cristallographique de ce composé. Les cristaux sont préparés par action de tétrachlorure de carbone sur du dioxyde TeO_2 vers 500°C; ils s'altèrent très rapidement à l'air humide. Ils sont conservés en atmosphère de gaz carbonique sec dans un tube capillaire en pyrex qu'on scelle.

Le chlorure $TeCl_4$ se présente sous forme de cristaux aciculaires incolores, où l'on peut souvent, au microscope polarisant, déceler la présence d'une macle. Dans cette macle les deux individus sont développés parallèlement dans le sens de l'allongement de l'aiguille cristalline. Nous n'avons pas pu isoler de cristaux uniques.

Faute de pouvoir faire une étude morphologique précise de ces macles par observation optique nous avons entrepris l'étude des diagrammes de diffraction de rayons X avec le doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ du cuivre ($\lambda_{moyenne} = 1,5418$ Å).

Les diagrammes de Weissenberg obtenus avec une aiguille dont l'allongement est parallèle à l'axe de rotation donnent des strates dont l'espacement correspond à $a \sin\beta = 15,3$ Å. Sur une autre série de diagrammes de Weissenberg où l'axe de rotation est parallèle à l'axe binaire du réseau, commun aux deux individus de la macle, certaines réflexions sont « doubles » et d'autres « simples », ce qui permet de retrouver facilement la loi de macle.

Le réseau est monoclinique avec les constantes :

$$a = 17,1 \text{ Å}, \quad b = 10,4 \text{ Å}, \quad c = 15,3 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \beta = 116°30'.$$

La masse spécifique a été déterminée au pycnomètre, sur 1,30 g de $TeCl_4$ et à l'aide de tétrachlorure de carbone à 0°C. Dans ces conditions la solubilité de $TeCl_4$, que nous avons vérifiée, est nettement inférieure à 1 g/l. La densité mesurée, corrigée de cette faible solubilité est $d_0^4 = 3,01$, en très bon accord avec la valeur indiquée par Honigschmid et Baudrexler [2] qui avaient utilisé le cyclohexane. Avec cette valeur on trouve 16,3 mol par maille; 16 mol par maille donnent une densité théorique de 2,95 g/ml.

Les seules réflexions systématiquement observées sont : $h + k = 2n$, pour les réflexions d'indices *hkl*, ce qui indique que la maille est centrée sur la face C; d'autre part : $l = 2n (h = 2n)$ pour les réflexions d'indices *h0l*,

ce qui montre un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe binaire du réseau. Le cristal appartient donc à l'un des groupes d'espace C $2/c$ ou Cc.

Ces résultats sont en accord, pour le groupe d'espace, avec ceux qui ont été récemment publiés par Cordes, Kruh, Gordon et Kemp [3], mais ils en diffèrent notamment par les valeurs de a et de b. Ces auteurs donnent : $a = 15,0$ Å et $b = 10,0$ Å, paramètres qui ne correspondent pas à la maille que nous avons choisie, ni à la valeur de la densité expérimentale.

La macle s'explique parce que dans le réseau monoclinique la rangée [201] est quasi perpendiculaire au plan (001). Dans cette macle par pseudo-mériédrie réticulaire, la précision des mesures sur les diagrammes de Weissenberg nous donne 90° comme angle de la rangée et du plan. Les deux individus se correspondent donc par rotation de 180° autour de la rangée [201], ou autour de la rangée [001], ce qui donne la macle correspondante. Nous ne pouvons pas discerner aux rayons X ces deux macles. Ces cristaux aciculaires sont allongés suivant la direction parallèle à [201].

Le tétrabromure de tellure, $TeBr_4$, est préparé par union directe des éléments vers 400°C. Parmi les cristaux ainsi obtenus nous avons trouvé des aiguilles maclées selon la même loi. Le réseau est analogue à celui du tétrachlorure avec :

$$a = 17,9 \text{ Å}, \quad b = 10,9 \text{ Å}, \quad c = 15,9 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \beta = 116°30'.$$

Le groupe d'espace est aussi C $2/c$ ou Cc. La masse spécifique expérimentale est $d_0^4 = 4,30$, ce qui donne 16,1 mol par maille. Avec 16 mol par maille on calcule une densité de 4,27 g/ml.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) P. Khodadad, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3480.

(2) O. Honigschmid et H. Baudrexler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 223, 1935, p. 97.

(3) A. W. Cordes, R. F. Kruh, E. K. Gordon et M. K. Kemp, *Acta crist.*, 17, n° 6, 1964, p. 756.

(Laboratoires de Physique et de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures de la bromo-3-nopinone et de la chloro-3-nopinone.* Note (*) de Mlle **Yvette Barrans**, présentée par M. Jean Wyart.

La bromo-3-nopinone [1] et la chloro-3-nopinone [2], de formule chimique brute $C_9H_{10}OX$, nous ont été fournies par M. Lalande (Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Bordeaux).

Ces deux composés sont isomorphes et cristallisent dans le système orthorhombique.

Les paramètres des deux mailles sont les suivants :

Bromo-3-nopinone.	Chloro-3-nopinone.
$a = 13{,}02 \pm 0{,}02$ Å	$a = 12{,}96 \pm 0{,}02$ Å
$b = 10{,}98 \pm 0{,}02$ Å	$b = 10{,}75 \pm 0{,}02$ Å
$c = 6{,}43 \pm 0{,}02$ Å	$c = 6{,}43 \pm 0{,}02$ Å

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe spatial : $D_2^4 — P\,2_1\,2_1\,2_1$.

Les mesures des intensités diffractées ont été faites dans tout l'espace :

— pour la bromo-3-nopinone, au diffractomètre automatique de J. Clastre [3];

— pour la chloro-3-nopinone, par comparaison visuelle sur des rétigrammes de De Jong.

Nous avons d'abord déterminé la structure du composé bromé (*voir* tableau I *a*).

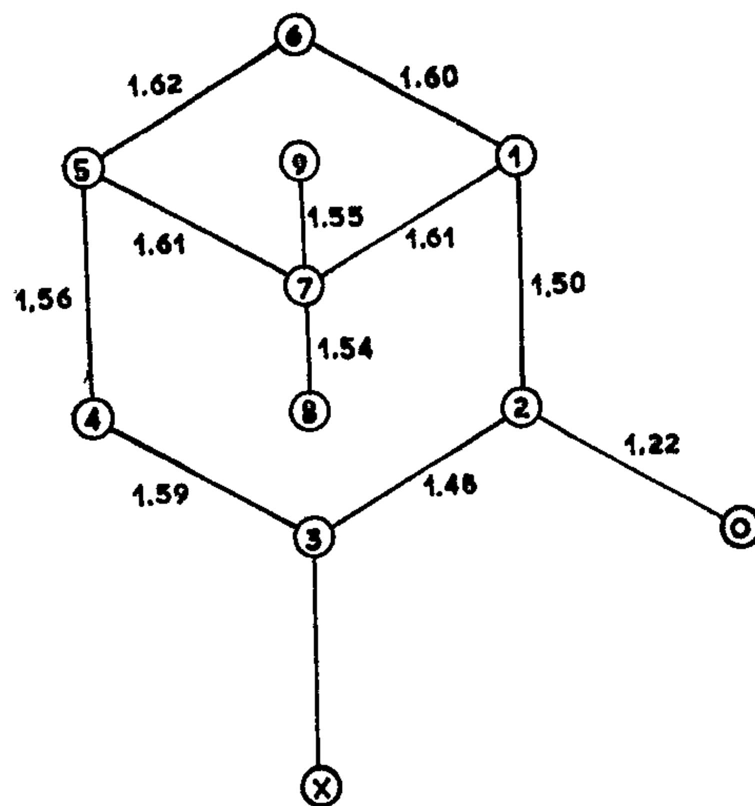


Fig. 1.

La méthode des superpositions [4], appliquée à la fonction de Patterson a permis de localiser l'atome d'halogène. La méthode de l'atome lourd a ensuite été utilisée, et par fonctions-différence partielle $(KF_0 — F_{c_{Br}})$, nous avons obtenu les projections de la molécule suivant les axes Ox et Oy.

TABLEAU I.

	a. Bromo-3-nopinone.	b. Chloro-3-nopinone.
Nombre de plans réflecteurs........	570 R = 0,12	351 R = 0,13
Réflexions observées non nulles.....	480 R′ = 0,10	301 R′ = 0,095

R et R′ représentent le facteur de reliabilité.

L'affinement automatique, par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620, a conduit aux positions atomiques reportées dans le tableau II *a*.

Ces positions ont été prises comme point de départ de l'affinement de la structure du dérivé chloré (*voir* tableau I *b*). Nous avons encore utilisé la méthode des moindres carrés qui donne les résultats groupés dans le tableau II *b*.

TABLEAU II.

	a. Bromo-3-nopinone.			b. Chloro-3-nopinone.		
	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1............	0,972	0,540	0,488	0,969	0,537	0,494
C_2............	0,892	0,496	0,338	0,890	0,497	0,336
C_3............	0,837	0,382	0,386	0,838	0,378	0,377
C_4............	0,910	0,285	0,497	0,909	0,275	0,482
C_5............	0,993	0,354	0,627	0,989	0,347	0,617
C_6............	0,946	0,481	0,711	0,937	0,474	0,706
C_7............	1,058	0,435	0,468	1,059	0,436	0,470
C_8............	1,081	0,382	0,249	1,081	0,392	0,245
C_9............	1,160	0,477	0,577	1,156	0,478	0,586
O............	0,869	0,563	0,189	0,864	0,565	0,197
Br............	0,7821	0,3102	0,1270	0,7851	0,3133	0,1373

Distances interatomiques (en angströms).
(Valeurs données à ± 0,015 Å.)

	Bromo-3-nopinone.	Chloro-3-nopinone.	Moyenne (*fig.* 1).
C_1-C_2.................	1,49	1,50	1,50
C_2-C_3.................	1,48	1,48	1,48
C_3-C_4.................	1,59	1,59	1,59
C_4-C_5.................	1,55	1,56	1,56
C_5-C_6.................	1,61	1,63	1,62
C_6-C_1.................	1,61	1,59	1,60
C_1-C_7.................	1,61	1,61	1,61
C_5-C_7.................	1,60	1,62	1,61
C_7-C_8 (Méthyl).........	1,54	1,54	1,54
C_7-C_9 (Méthyl).........	1,58	1,52	1,55
C_2-O.................	1,24	1,20	1,22
C_3-X.................	1,97	1,82	–

Dans les deux cas, pour les dernières itérations de calcul, nous n'avons pas tenu compte des valeurs observées très faibles ou nulles et nous avons

pris un coefficient d'agitation thermique moyen, sensiblement égal pour les deux structures. D'autre part, les hydrogènes, dont la contribution à l'intensité diffractée est faible, n'ont pas été placés.

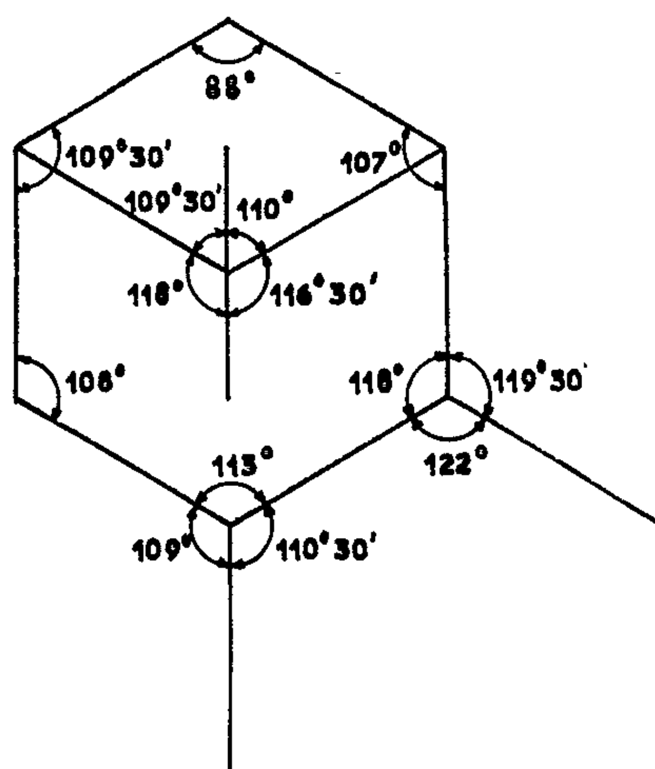


Fig. 2.

Angles des liaisons. — Les figures 2 et 3 donnent la moyenne des angles. Les calculs sont poursuivis en affectant chaque atome d'une agitation thermique différente.

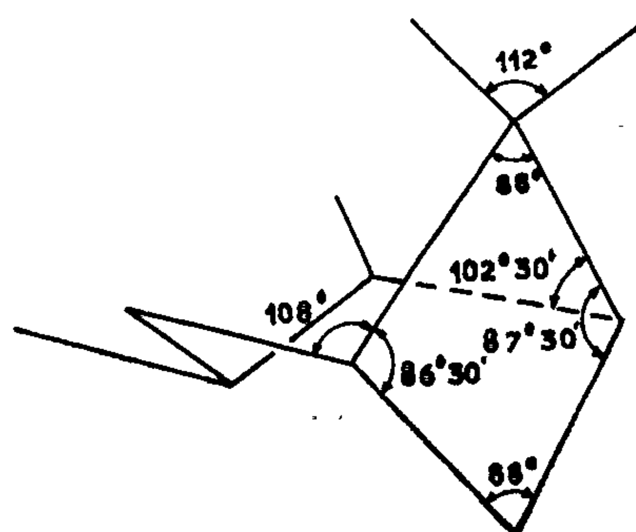


Fig. 3.

D'autre part, l'étude de l'absorption infrarouge et la détermination des moments dipolaires sont en cours au Laboratoire de Chimie appliquée.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) Préparation chimique : R. LALANDE, J. FEUGAS et C. CASTINEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2972.

(2) Préparation chimique : publication ultérieure.

(3) J. CLASTRE, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 986.

(4) J. CLASTRE, *Thèses*, Bordeaux, 1958.

(*Laboratoire de Cristallographie*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Nickelage différentiel.* Note (*) de Mme **Marie-Jeanne Barbier** et Mlle **Bernadette Coutout**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant un ensemble anodique constitué de plusieurs fils verticaux portés à des potentiels différents les uns des autres et convenablement fixés, on obtient sur une plaque cathodique verticale parallèle au plan des anodes, un dépôt électrolytique dont l'épaisseur, suivant une horizontale, varie selon une loi qui peut être fixée *a priori*. La méthode, appliquée au nickelage, donne des résultats expérimentaux en accord avec les prévisions théoriques.

Les cellules à répartition linéaire signalées jusqu'ici imposent une contrainte de forme à la cuve ou aux électrodes [(1) à (4)].

Le principe de la méthode que nous proposons repose sur l'utilisation d'un jeu de plusieurs anodes portées à des potentiels fixés, pour chacune d'entre elles, de telle sorte que l'épaisseur du dépôt formé sur la cathode plane unique qui leur fait face, varie linéairement le long d'une horizontale.

La mise au point a nécessité l'utilisation de trois méthodes d'investigation : l'étude théorique de la répartition de la densité de courant, le tracé expérimental du spectre des équipotentielles et la mesure de l'épaisseur locale du dépôt. Leur confrontation permet d'estimer l'approximation avec laquelle la distribution de l'épaisseur obtenue sur la plaque cathodique répond à la loi de variation fixée à l'avance.

L'étude théorique préliminaire d'un système élémentaire comportant un seul fil anodique de rayon R, porté au potentiel V par rapport à un plan cathodique distant de D, conduit pour la densité de courant i en un point d'abscisse x (comptée suivant une horizontale de la cathode à partir de l'intersection de celle-ci avec la projection orthogonale de l'anode sur la cathode) dans un milieu infini de conductivité σ, à l'expression

$$i = \frac{2\sigma}{\ln\frac{2D}{R}} \frac{V}{D} \frac{1}{\left(\frac{x}{D}\right)^2 + 1}.$$

Cette relation ne donne qu'une valeur proportionnelle à i car σ ne peut être considéré comme constant.

Le système complexe comporte trois anodes. La variation théorique de la densité de courant résultante en fonction de x est obtenue en superposant les courbes $i(x)$ relatives à chacun des systèmes élémentaires (*fig.* 1). Par ajustement graphique, on peut connaître les caractéristiques de tensions et de distances à attribuer à chaque anode pour obtenir une variation linéaire de i à 10 % près représentée par la droite uu' ; les caractéristiques qu'on en déduit pour les anodes A_1, A_2, A_3 sont :

$$\left.\begin{matrix} A_1A_2 = 12 \text{ cm} \\ A_2A_3 = 9 \text{ cm} \end{matrix}\right\} \quad \frac{V_2}{V_1} = 1{,}2, \qquad \frac{V_3}{V_1} = 1{,}9, \qquad \text{avec } D = 8 \text{ cm}.$$

Ces conditions ont été réalisées expérimentalement dans le cas du nickelage : la cathode est une plaque de cuivre de 35 cm de longueur et 10 cm de hauteur et les trois anodes sont des fils de platine de 0,75 mm de rayon; l'électrolyte est un bain de Watts ([5]) classique. La densité de courant cathodique moyenne est égale à 1,53 $A.dm^{-2}$ pour $V_1 = 4$ V.

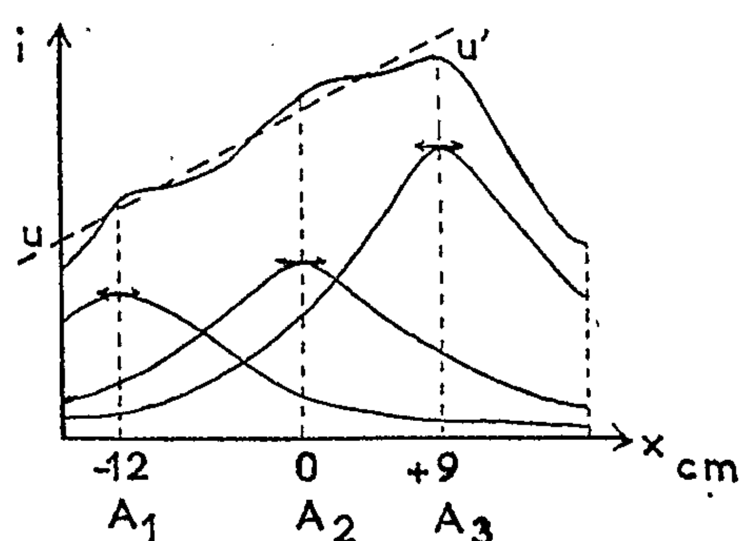


Fig. 1. — Détermination graphique des conditions d'obtention d'une variation linéaire de la densité de courant sur la cathode.

Le tracé du spectre des équipotentielles donne la distribution primaire de la densité de courant; il est relevé au moyen d'une sonde assurant la jonction liquide entre un point de la solution et l'électrode de référence au calomel. On en déduit graphiquement le réseau des équiflux près de la cathode, par la méthode des carrés.

Sur la figure 2, on a groupé les résultats théoriques (courbe 1) rapportés à la valeur moyenne de l'intensité utilisée dans l'expérience et les résultats expérimentaux donnés par le tracé du spectre (courbe 2) et par le contrôle

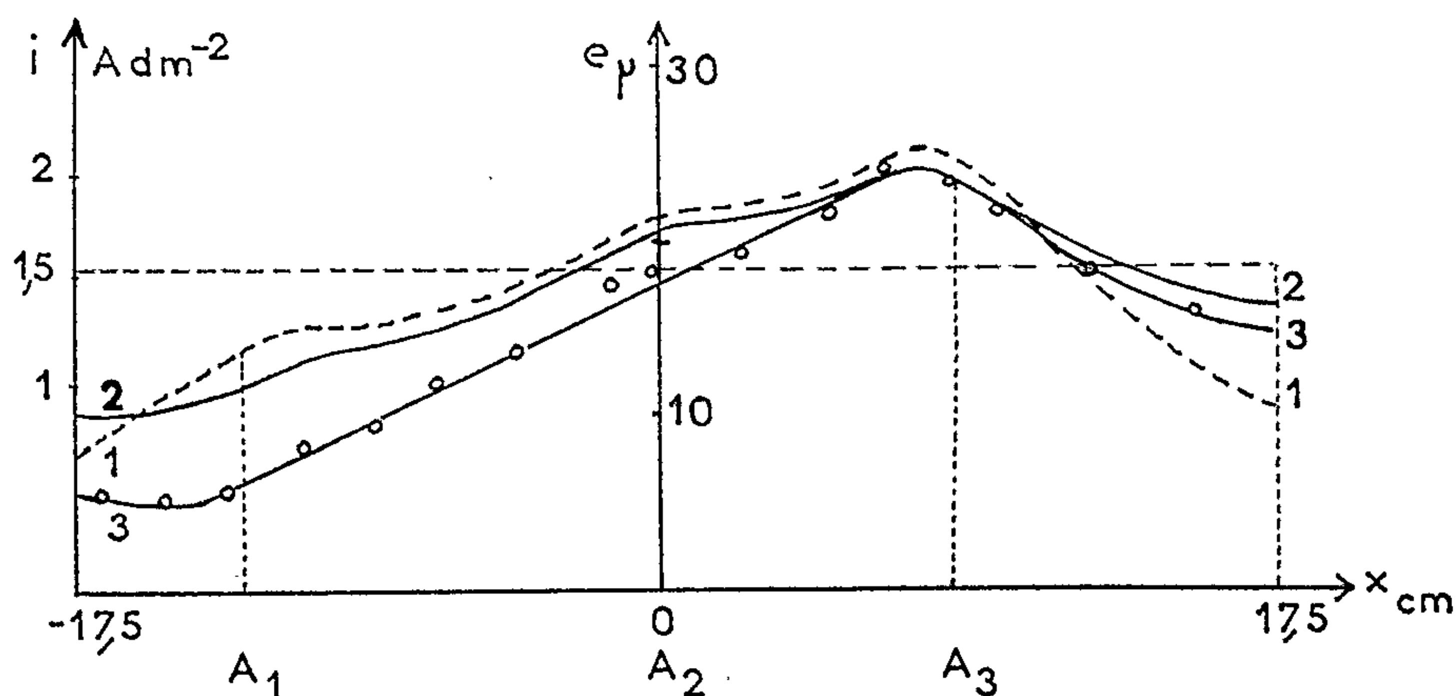
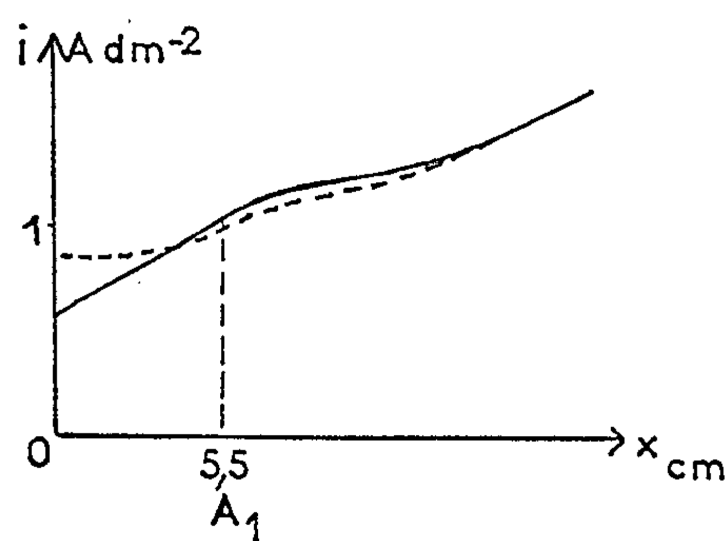


Fig. 2. — Confrontation des résultats théoriques et expérimentaux.

local d'épaisseur effectué par une méthode magnétique (courbe 3). Pour mettre en évidence l'influence globale des variations de surtension et de rendement cathodique, on a gradué l'axe des épaisseurs relatif à la courbe 3 de telle sorte que les maximums de même abscisse des courbes 2 et 3

coïncident. L'écart entre les courbes 2 et 3 montre que ces facteurs augmentent la pente de la courbe prévue théoriquement. De la comparaison des courbes 1 et 2, il apparaît que les parois de la cuve causent une perturbation dans la distribution du courant au voisinage de l'anode A_1, qui resserre la zone de variation linéaire de i entre 0,8 et 2 A.dm^{-2}. Sur la courbe 3, on retrouve cet effet : l'épaisseur du nickel, comprise entre 6 et 23 μ, ne suit la variation linéaire (à 10 % près) que sur les 2/3 de la longueur de la cathode.

L'effet parasite des parois a été éliminé en matérialisant par une feuille d'isolant ([6]), une ligne de force telle qu'elle existerait si le milieu électrolytique était infini. Au spectre tracé dans ces conditions correspond une répartition de i allant de 0,6 à 2 A.dm^{-2} par valeurs croissant linéairement sur les 3/4 de la longueur de la cathode (*fig.* 3).



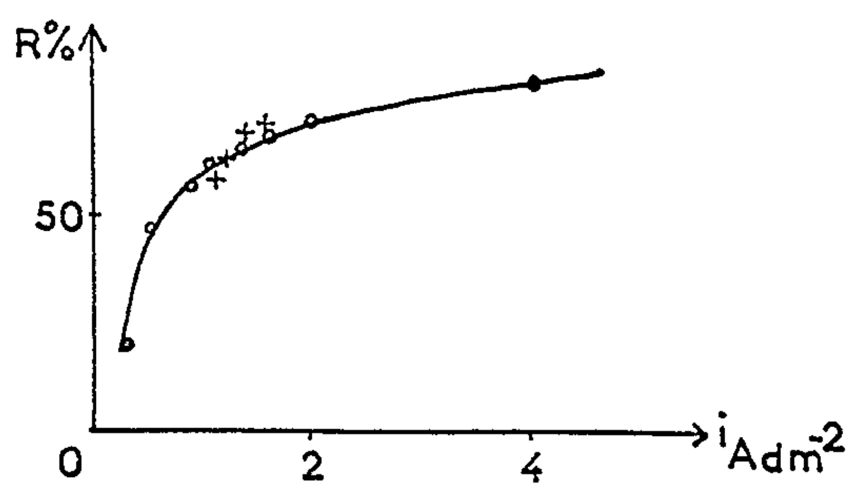


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Distribution de la densité de courant obtenue par tracé du spectre : - - - - - sans feuille d'isolant; ——— avec feuille d'isolant.

Fig. 4. — Variation du rendement Faraday en fonction de la densité de courant : ○ points expérimentaux; + points calculés.

Nous avons cherché si la connaissance de la variation de la surtension et du rendement cathodiques en fonction de la densité de courant permet de prévoir la pente de la courbe 3 caractérisant le dépôt, connaissant celle de la courbe 2. Si l'influence de la surtension, qui ne conduit qu'à une modification de 6 % de la tension cathodique, paraît négligeable, le rôle du rendement Faraday est mis en évidence par la courbe de la figure 4; celle-ci représente les variations mesurées qui atteignent 50 à 70 %. Quelques valeurs du rendement ont été calculées à partir du rapport des ordonnées des courbes 2 et 3 correspondant à un point d'abscisse x. Les valeurs calculées portées sur la figure 4 se situent approximativement sur la courbe $R(i)$ trouvée expérimentalement. La variation $R(i)$ est donc la cause essentielle de l'écart entre les courbes 2 et 3.

Dans les conditions particulières d'application de la méthode de galvanostégie différentielle proposée, nous avons obtenu un dépôt de nickel dont la variation d'épaisseur, linéaire à 10 % près, s'étend sur les 3/4 de la longueur de la cathode, et peut se déduire des conditions initiales imposées

aux anodes après suppression des effets de parois, si l'on tient compte de l'influence de la densité de courant sur le rendement Faraday.

En agissant sur le nombre, la position et la distribution de tension des anodes, on peut attendre de cette méthode des résultats très divers.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. B. Molher, *Metal Finish.*, 46, n° 9, 1948, p. 59-61.
(2) G. Feuillade, *J. Rech. C. N. R. S.*, Lab. Bellevue, Paris, n° 30, 1955, p. 199-201.
(3) R. Gilmont, et R. F. Walton, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 549-552.
(4) J. K. Skwirzynski et M. Huttly, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 650-656.
(5) O. P. Watts, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 29, 1916, p. 395.
(6) R. H. Rousselot, *Chrome dur*, 1961-1962, p. 21-34.

(Laboratoire de Chimie minérale et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 39-41, boulevard Gambetta, Grenoble.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Anisotropie de déformation de solutions solides à base de cuivre.* Note (*) de MM. **Alain Badoux**, **Paul Blanchard** et **Donald Whitwham**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'écrouissage par laminage et l'adoucissement par recuit ont été étudiés sur le cuivre pur et sur différentes solutions solides α, à base de cuivre, présentant par ailleurs un intérêt industriel : Cu, 30 % Zn; Cu, 5 % Sn; Cu, 3 % Si; Cu, 30 % Ni; Cu, 20 % Zn et 10 % Ni (maillechort).

Dans le cas du cupro-nickel et du cuivre pur, la déformation se fait par glissement et les propriétés mécaniques « en long » restent égales à celles mesurées « en travers ». Par contre, pour tous les autres alliages, une déformation par cisaillement intense s'instaure au-delà de réductions d'environ 60 % [(1), (2)] et les propriétés mécaniques « en travers » dépassent de plus en plus celles mesurées « en long ». En même temps, la déformation « type cuivre » conduit à une texture préférentielle (123) $[1\bar{2}1]$ et à une répartition cellulaire des dislocations, tandis que la déformation « type laiton » produit une texture (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ et une répartition des dislocations sur les plans de glissement de la maille cubique à faces centrées [(3), (4), (5)].

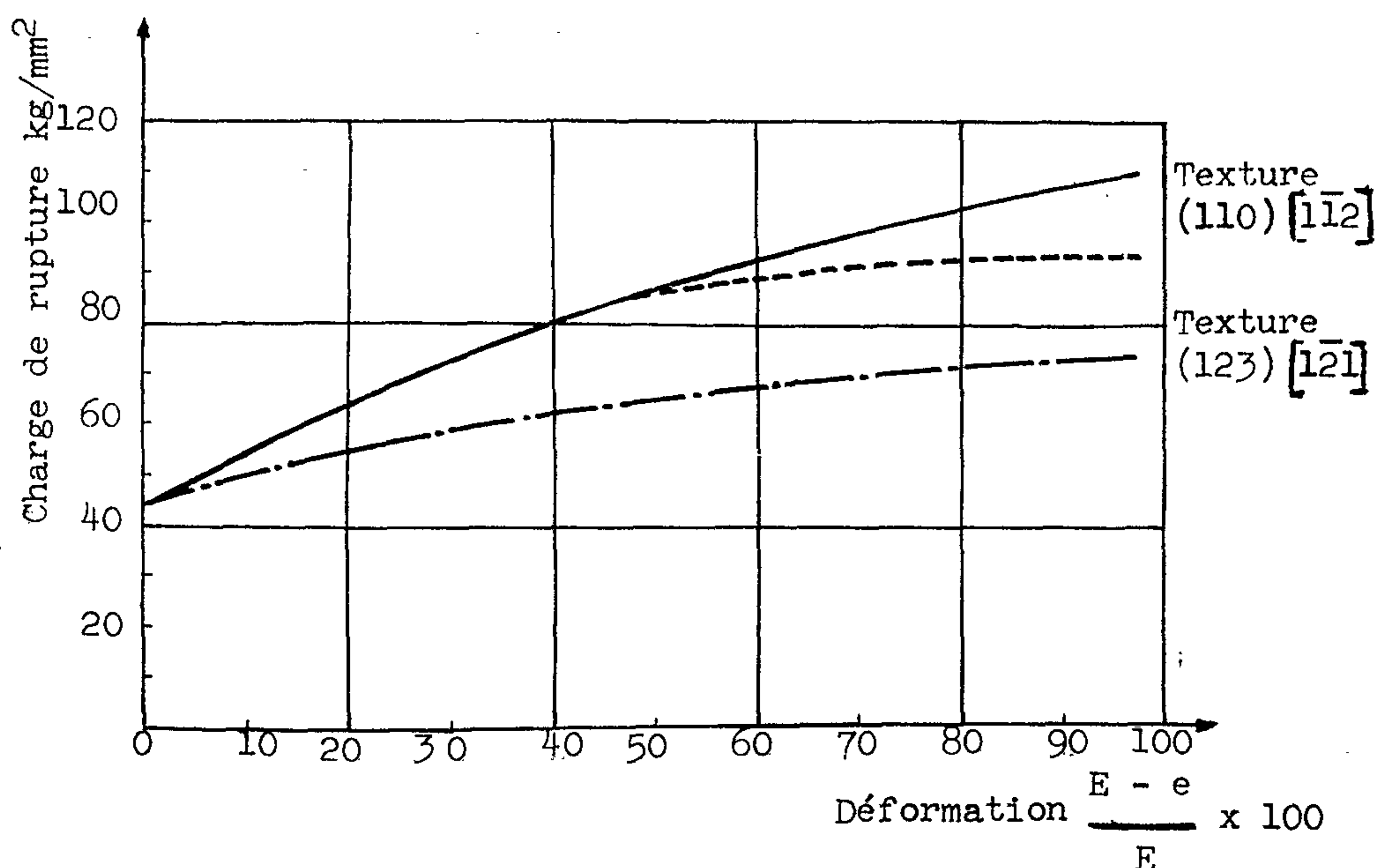


Fig. 1. — Évolution de la résistance mécanique à la traction des tôles de cupro-nickel laminées à la température ambiante et à la température de l'azote liquide. A — 196°C, au-delà de 50 % de réduction, développement d'une forte anisotropie entre les résistances « en long » et en « travers ».

——— Laminage à — 196°C, « travers »;
- - - - - » » , « long »;
— - — » 20°C, « long et travers ».

D'après les travaux de Davies et Cahn [6] et de Swann et Nutting [5], on sait que les alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si et Cu-Zn-Ni donnent



Fig. 2. — Maillechort réduit de 90 % par laminage à la température ambiante. Déformation par cisaillement, caractérisé par des bandes inclinées à ± 35° sur le plan de laminage, communes aux alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al, Cu-Zn-Ni. (G × 1000.)

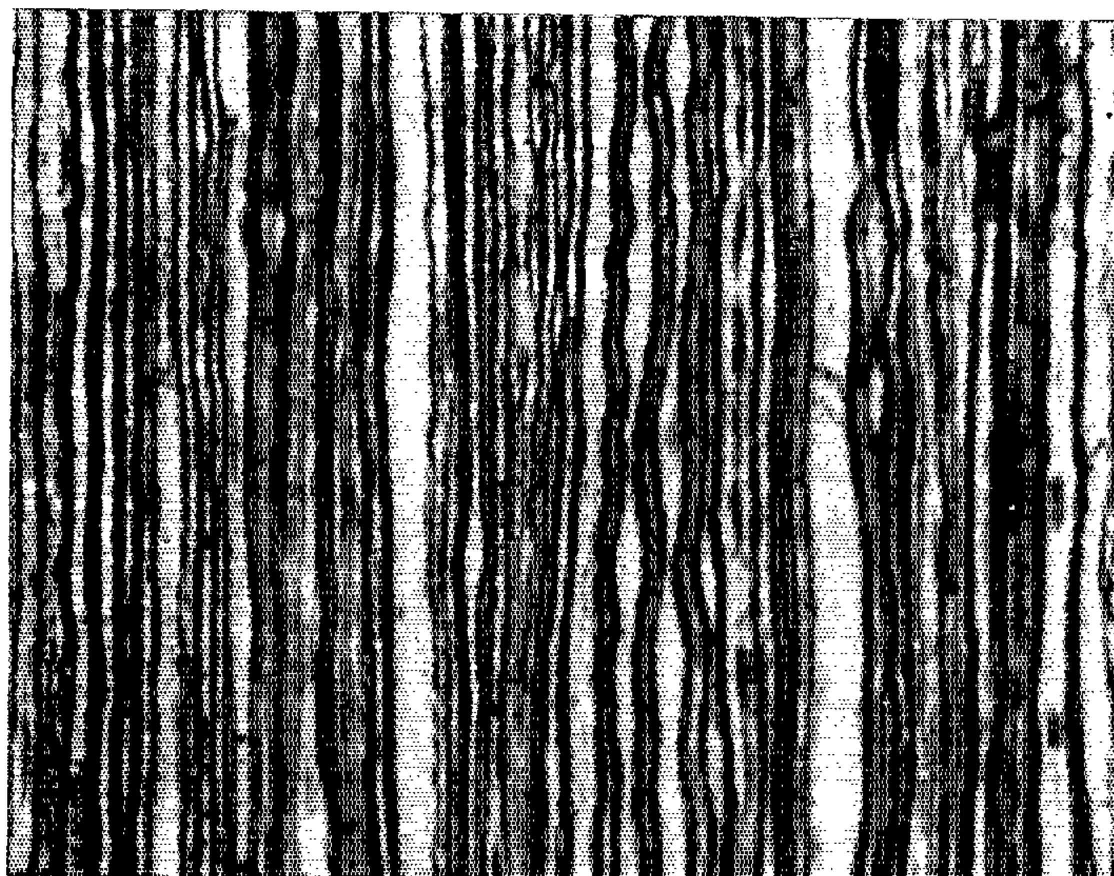


Fig. 3. — Cupro-nickel 70/30 réduit de 90 % par laminage à l'ambiante. Absence de déformation par cisaillement. (G × 1000.)

des défauts d'empilement larges alors que le cuivre pur et l'alliage Cu-Ni ont des fautes d'empilement relativement étroites [[7], [8]]. Nous avons pu le vérifier nous-mêmes [4] et cet ensemble de résultats nous a permis

d'émettre l'hypothèse que le mode de déformation et la texture préférentielle en résultant sont étroitement fonction de leur énergie de défauts d'empilement.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons laminé le cupro-nickel dans l'azote liquide (— 196°C), de manière à réduire son énergie de faute d'empilement. Encore une fois, une anisotropie des propriétés mécaniques apparaît et s'accentue progressivement au-delà de réductions d'environ 50 % (voir *fig.* 1). D'ailleurs, l'examen micrographique de la tranche des tôles révèle le développement simultané de stries caractérisant la déformation

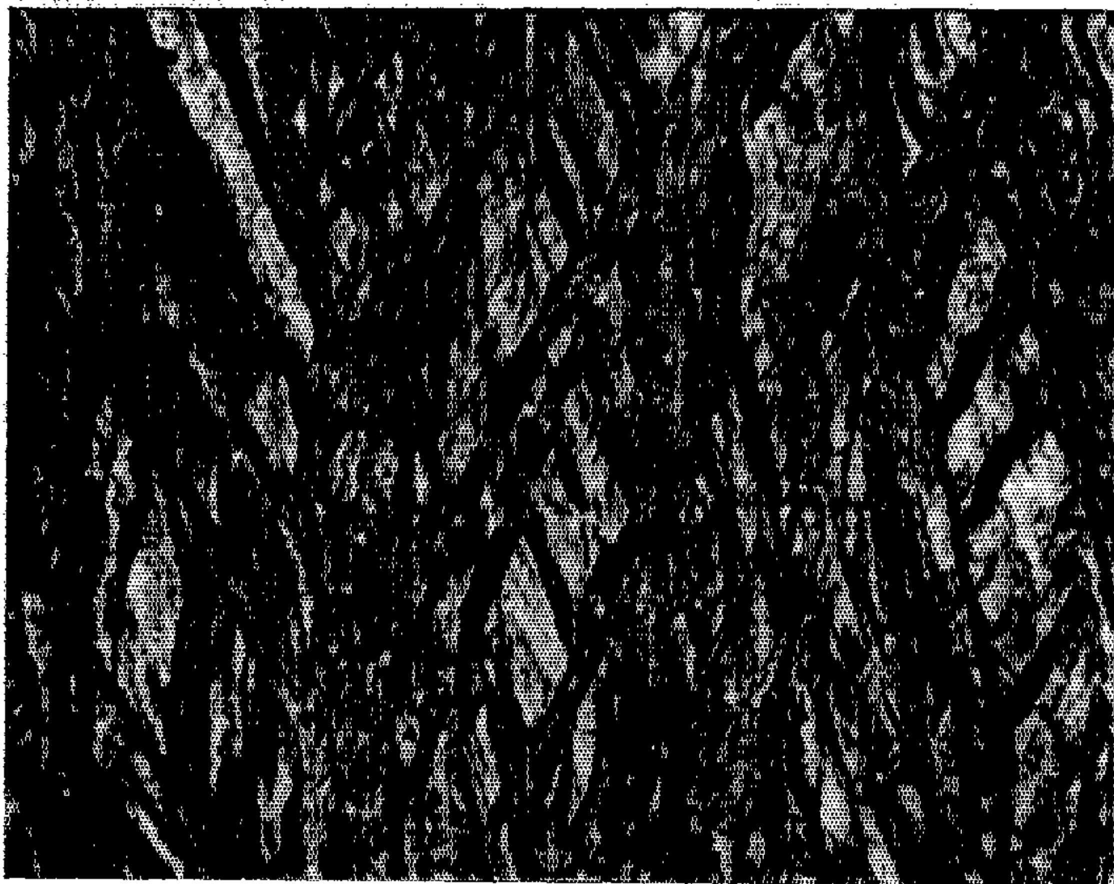


Fig. 4. — Cupro-nickel 70/30 réduit de 80 % par laminage dans l'azote liquide. Déformation par cisaillement révélé par les bandes inclinées à ± 35° sur le plan de laminage. (G × 1000.)

par cisaillement (comparer les figures 2 à 4). Enfin, la texture de déformation évolue de (123) $[1\bar{2}1]$ à la température ambiante jusqu'à (110) $[1\bar{1}2]$ à la température de — 196°C (*fig.* 1). Autrement dit, le mode et la texture de déformation deviennent ceux du laiton 70/30.

Une deuxième confirmation de la corrélation « énergie des défauts d'empilement — texture de déformation » a été établie sur le laiton à 5 % Zn. Cet alliage possède une énergie de faute d'empilement intermédiaire entre le cuivre pur et le laiton 70/30, et en effet on trouve une texture de déformation intermédiaire, semblable à celle de l'argent. Par contre, après une forte réduction dans l'azote liquide (— 196°C), la texture devient franchement celle du laiton 70/30, c'est-à-dire (110) $[1\bar{1}2]$, tandis qu'après laminage à 400°C la texture devient celle du cuivre pur (123) $[1\bar{2}1]$.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) D. WHITWHAM, Mme R. LEGUET et J. HÉRENGUEL, *Mém. Scient. Rev. Métall.*, 57, 1960, p. 809.

(2) M. COOK et T. L. RICHARDS, *J. Inst. Metals*, 69, 1943, p. 351 et 78, 1951, p. 463.

(3) P. BLANCHARD, D. WHITWHAM et J. HÉRENGUEL, 7e Colloque de Métallurgie, Saclay, 27 et 28 juin 1963.

(4) A. BADOUX, P. BLANCHARD, D. WHITWHAM et J. HÉRENGUEL, Communication aux Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie, octobre 1963 (à paraître).

(5) P. R. SWANN et J. NUTTING, *J. Inst. Metals*, 90, no 4, décembre 1961, p. 133-138.

(6) R. G. DAVIES et R. W. CAHN, *Acta Met.*, 10, no 6, 1962, p. 621.

(7) R. E. SMALLMAN et K. H. WESTMACOTT, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 669.

(8) B. HENDERSON, *J. Inst. Metals*, 92, no 2, octobre 1963, p. 55.

(*Département des Recherches métallurgiques de la Société Tréfimétaux, Argenteuil.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Contribution à l'étude du système ternaire* Co-Ni-S. Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Walter Rosenthal**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes binaires $NiS_2 + Co$, $CoS_2 + Ni$ et $CoS_2 + NiS_2$ a permis de mettre en évidence l'existence de différentes solutions solides entre les composés sulfurés de nickel et de cobalt. La stabilité d'une solution solide formée dépend des rapports S/cations et Co/Ni.

Introduction. — Parmi les métaux de transition, les atomes de nickel et de cobalt ont des dimensions et une configuration électronique voisines.

Ils sont aisément remplaçables l'un par l'autre dans certains de leurs composés. On peut donc s'attendre à ce que les cations soient interchangeables dans l'édifice cristallin formé par les sulfures et ceci sans modification profonde du réseau.

Le système Ni-Co-S n'a été que très partiellement étudié, seuls R. Schenk et P. von der Forst [1] ont mis en évidence la solubilité du cobalt dans le monosulfure de nickel; on connaît cependant dans la nature un minerai, la siégénite, sulfure mixte de nickel et de cobalt de type spinelle auquel on attribue la formule $(CoNi)_3S_4$, sans savoir s'il s'agit d'un composé défini ou d'une solution solide formée entre les deux sulfures correspondants, Co_3S_4 et Ni_3S_4.

Après quelques études qualitatives préliminaires [2], nous avons entrepris l'étude du système à différentes températures. L'analyse radiocristallographique que nous avons effectuée pour la détermination des phases obtenues s'inspire d'une étude analogue de Lundqvist sur le système Fe-Ni-S [3].

Conditions expérimentales. — Les échantillons étudiés sont constitués, soit par des mélanges d'un métal avec le disulfure de l'autre métal comme $CoS_2 + Ni$ ou $NiS_2 + Co$, soit par des mélanges de sulfures tels que $NiS_2 — CoS_2$. Les disulfures de nickel et de cobalt sont préparés au laboratoire par sulfuration des sulfates anhydres correspondants [4]. Les mélanges à étudier, de compositions variables, finement broyés sont dégazés pendant 24 h à 200°C, puis scellés sous vide et portés à la température choisie. Ils subissent ensuite une trempe en étant brusquement ramenés à la température ordinaire pour être analysés au moyen de diagrammes de poudres.

Résultats obtenus. — Nous avons résumé sur la figure 1 les conditions auxquelles ont été soumis les différents mélanges des constituants. Seul le système $NiS_2 + Co$ a été étudié dans l'intervalle de température compris entre 200 et 700°C et nous avons complété les résultats obtenus à 700°C par l'étude des systèmes $CoS_2 + Ni$ et $NiS_2 + CoS_2$.

La figure 2 représente les différentes phases obtenues lorsque les mélanges sont portés pendant 24 h à une température déterminée. Malgré la complexité des diagrammes et leur difficulté de lecture, surtout pour les mélanges riches en cobalt, il est possible de conclure à la formation de solutions solides, aux températures égales ou supérieures à 400°C, correspondant aux différentes phases de nickel et de cobalt.

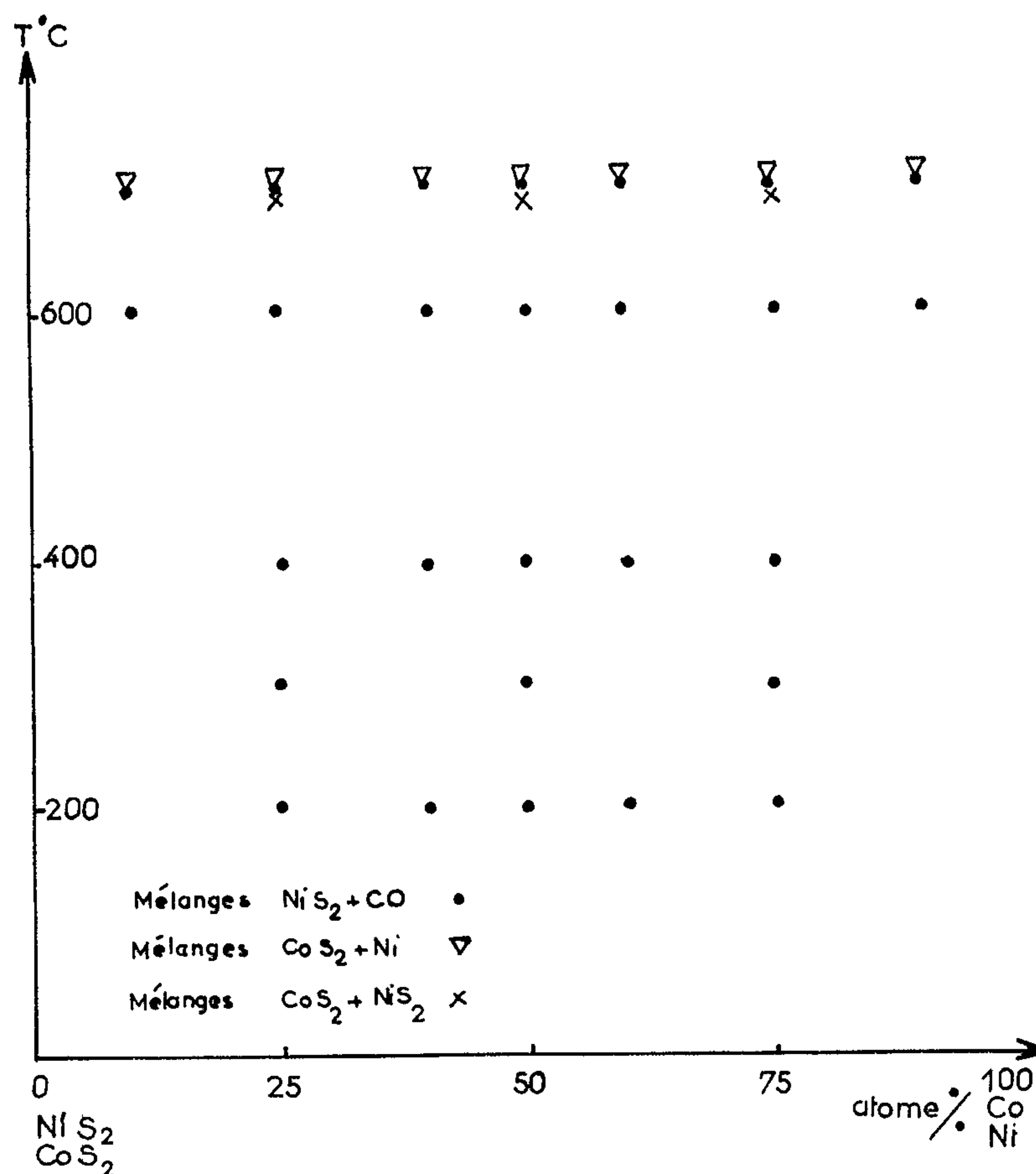


Fig. 1.

Les paramètres cristallographiques des systèmes obtenus sont en effet toujours compris entre ceux des phases pures et leur variation est fonction de la composition initiale des constituants exprimée en atomes %. Aux températures inférieures à 400°C, la vitesse de réaction est quasi nulle puisque des mélanges $Co+NiS_2$ laissés deux mois à 300°C ne sont pas transformés.

De l'examen du diagramme cité il ressort que :

1° pour les mélanges riches en disulfure de nickel, ou de cobalt, il se forme des solutions solides pour lesquelles le rapport (en atomes %), $S/(Ni + Co)$, est $\geqq$ à 1, c'est-à-dire $(Co, Ni) S_2$, $(Co, Ni)_3 S_2$, $(Co, Ni) S$;

2° pour les mélanges pauvres en soufre, (S/cations < 1), on obtient les solutions solides $(Co, Ni)_9S_8$ et $(Ni, Co)_3S_2$ à partir des constituants $NiS_2 + Co$ et $Ni + CoS_2$ respectivement.

Tout se passe comme si les systèmes binaires étudiés se comportaient comme le système ternaire, Co-Ni-S dans lequel la quantité de soufre était apportée par les sulfures de nickel et de cobalt; les rapports S/(Co+Ni) et Co/Ni conditionnent la formation d'une solution solide donnée.

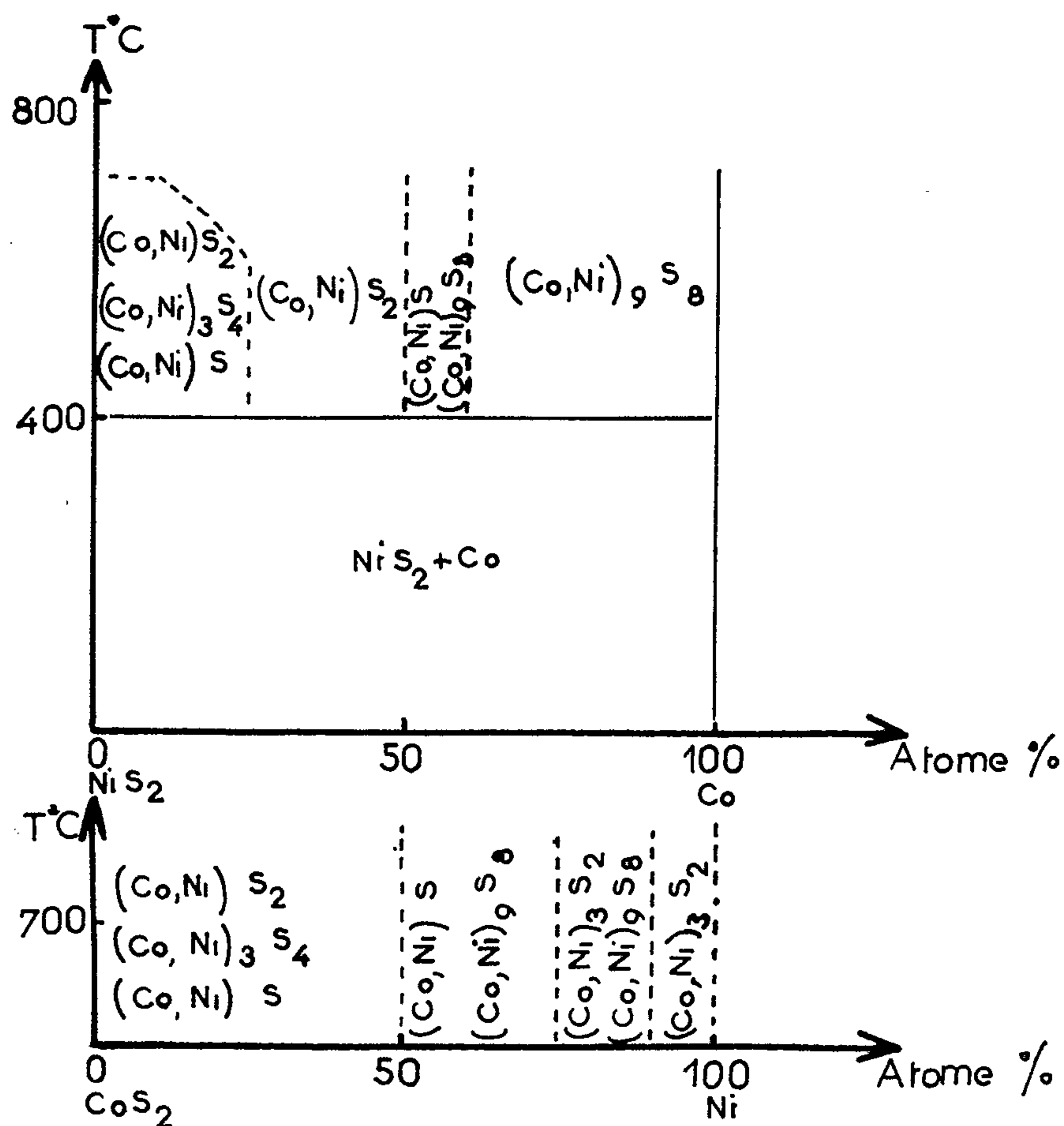


Fig. 2.

Il convient de noter qu'il n'est pas possible de déterminer, dans le mélange des solutions solides obtenues, la concentration en cobalt ou en nickel, nous l'écrivons simplement $(Co, Ni)_xS_y$.

Stabilité des solutions solides formées. — Afin de préciser la stabilité des phases obtenues et le temps nécessaire à un mélange donné pour atteindre l'équilibre, nous avons fait varier le temps de réaction à température constante de 700°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps de réaction.	Composés des mélanges initiaux.				
	10 at. % Co, 90 (NiS_2).	40 at. % Co, 60 (NiS_2).	50 at. % Co, 50 (NiS_2).	80 at. % Co, 20 (NiS_2).	Ni 50 %, CoS_2 50 %.
5 h	(CoNi) S_2 (CoNi) S	(CoNi) S	(CoNi) S	$(CoNi)_9 S_8$	(CoNi) S_2 (CoNi) S
24 h	(CoNi) S_2 (CoNi) S	(CoNi) S	(CoNi) S	–	(CoNi) S_2 (CoNi) S
5 jours	(CoNi) S	(CoNi) S	–	–	(CoNi) S (CoNi) S_2
20 jours	–	–	–	–	(CoNi) S (CoNi) S_2

Il est alors possible pour l'ensemble des résultats de tirer les conclusions suivantes :

1° Lorsque le rapport S/cations est ≥ 1, la solution solide stable est, soit (CoNi) S, soit (CoNi) S_2 suivant que le rapport Co/Ni est < 1 ou > 1 ; la présence de cobalt stabilise la phase la plus riche en soufre.

2° Lorsque le rapport S/cations est < 1, on obtient $(CoNi)_9S_8$, si le mélange est riche en cobalt, et $(CoNi)_3S_2$ si le mélange est riche en nickel. Les phases pures Ni_9S_8 et Co_3S_2 n'existant pas, les atomes de nickel et de cobalt doivent s'insérer dans les réseaux de Co_9S_8 et Ni_3S_2 respectivement. Ce comportement est analogue à celui observé par Lundqvist pour le système Fe-Ni-S; l'auteur obtient une solution solide $(FeNi)_9S_8$ appelée petlandite et indique à ce propos que la phase Ni_9S_8 hypothétique, correspondant à ce système se transformerait en Ni_6S_5 avec libération de soufre.

3° La phase (CoNi) S dans laquelle il existe une limite de solubilité des atomes de cobalt est stable dans un grand domaine de température et de composition.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) R. Schenk et P. von der Forst, *Z. Ark. allgem. Chem.*, 249, 1942, p. 76-77.
(2) D. Delafosse et Hoang Van Can, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 1286.
(3) D. Lundqvist, *Arkiv für Kemi Mineralogi o Geologi*, 24 A, n° 22, p. 1-11.
(4) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et la susceptibilité magnétique du trifluorure d'uranium.* Note (*) de MM. **Nguyen-Nghi Hoang, Albert-José Dianoux** et **Hubert Marquet-Ellis**, présentée par M. Francis Perrin.

La susceptibilité magnétique molaire de UF_3 est mesurée de 20 à 450°C. Elle suit la loi de Curie-Weiss, avec un moment magnétique $\mu = 3,66 \pm 0,014\ \mu_B$ par ion uranium et une constante de Weiss $\Delta = 98 \pm 2,8$°K. L'analyse chimique, la diffraction X et l'étude de la susceptibilité magnétique montrent que la méthode de préparation par voie humide, récemment préconisée par W. A. Jenkins et J. H. Kennedy ([1]), ne conduit pas au trifluorure d'uranium.

Dans le cadre d'études de la susceptibilité magnétique des fluorures solides d'uranium, nous avons essayé de préparer le trifluorure UF_3 d'une part, par voie humide selon la méthode préconisée par W. A. Jenkins et J. H. Kennedy (*loc. cit.*), d'autre part par réduction de UF_4 au moyen de l'uranium métal ([2]). L'analyse chimique, la diffraction X, la susceptibilité magnétique montrent que seule la dernière méthode conduit à l'obtention de UF_3.

1. *Préparation par voie humide.* — Après passage dans une colonne de réduction à amalgame de zinc, la solution d'acétate d'uranyle 0,05 M en uranium a bien donné une solution où 97,5 % de l'uranium sont à l'état trivalent et 2,5 % à l'état tétravalent.

La précipitation de l'uranium sous forme de fluorure est réalisée à température ambiante, soit avec une solution d'acide fluorhydrique (produit I), soit avec une solution de NH_4F comme l'ont préconisé W. A. Jenkins et J. H. Kennedy (*loc. cit.*) (produit II). Après lavage à l'acétone désaéré, le précipité de couleur marron est filtré sous atmosphère d'azote et conservé sous vide dans un dessiccateur. Malgré ces précautions, au bout de 24 h, ces produits deviennent vert clair. Après chauffage à 140°C, ils perdent de 1,6 à 4,4 % de leur poids.

2. *Préparation par réaction à haute température.* — Le mélange UF_4 + U métal, de rapport molaire $UF_4/U = 3$, est mis dans la nacelle en platine, qui est ensuite placée dans une enceinte métallique remplie d'argon exempt d'oxygène. Nous chauffons l'ensemble à 1100°C pendant 1 h, puis nous le refroidissons rapidement à température ambiante. La couleur marron foncé du produit obtenu reste inchangé au cours de son stockage dans le dessiccateur (produit III).

3. *Analyses chimiques.* — Les teneurs en fluor et en uranium sont déterminées par pyrohydrolyse des produits à 850°C. Nous admettons que la totalité d'uranium VI contenu dans les fluorures solides étudiés passe en solution aqueuse au cours de l'hydrolyse de ces derniers. Elle est dosée par colorimétrie au thiocyanate d'ammonium ([3]). Nous ne disposons pas au laboratoire, à l'heure actuelle, de méthode de dosage séparé des teneurs

en U^{III} et en U^{IV}. Elles peuvent seulement être calculées en partant des résultats de l'analyse volumétrique au bichromate de potassium, après dissolution dans $FeCl_3$ 0,1 N [4] et en supposant que l'uranium, autre que U^{VI}, est soit trivalent, soit tétravalent. Le tableau I donne les compositions élémentaires des trois produits.

TABLEAU I.

Teneurs pondérales des éléments.

	Préparation.	F (%).	U (%).	NH_4^+ (%).	U^{VI} (%).	U^{III} calculées %.	U^{IV} calculées %.
Produit I	–	19,1	73,4	–	1,7	48,2	72,2
Produit II	1	18,8	63,1	1,05	–	–	–
	2	19,8	77,6	0,70	1,7	49,7	74,6
	3	19,1	67,6	1,04	1,8	40,0	60,0
Produit III	–	18,8	80,6	–	0,0	78,3	118
		18,7	80,3	–	0	74	114
		18,6	80,1	–	–	–	–
UF_3 (théorique)	–	19,2	80,8	–	–	–	–

Il est à noter que la dissolution dans $FeCl_3$ est plus difficile à réaliser avec le produit III qu'avec UF_4 et les fluorures intermédiaires d'uranium.

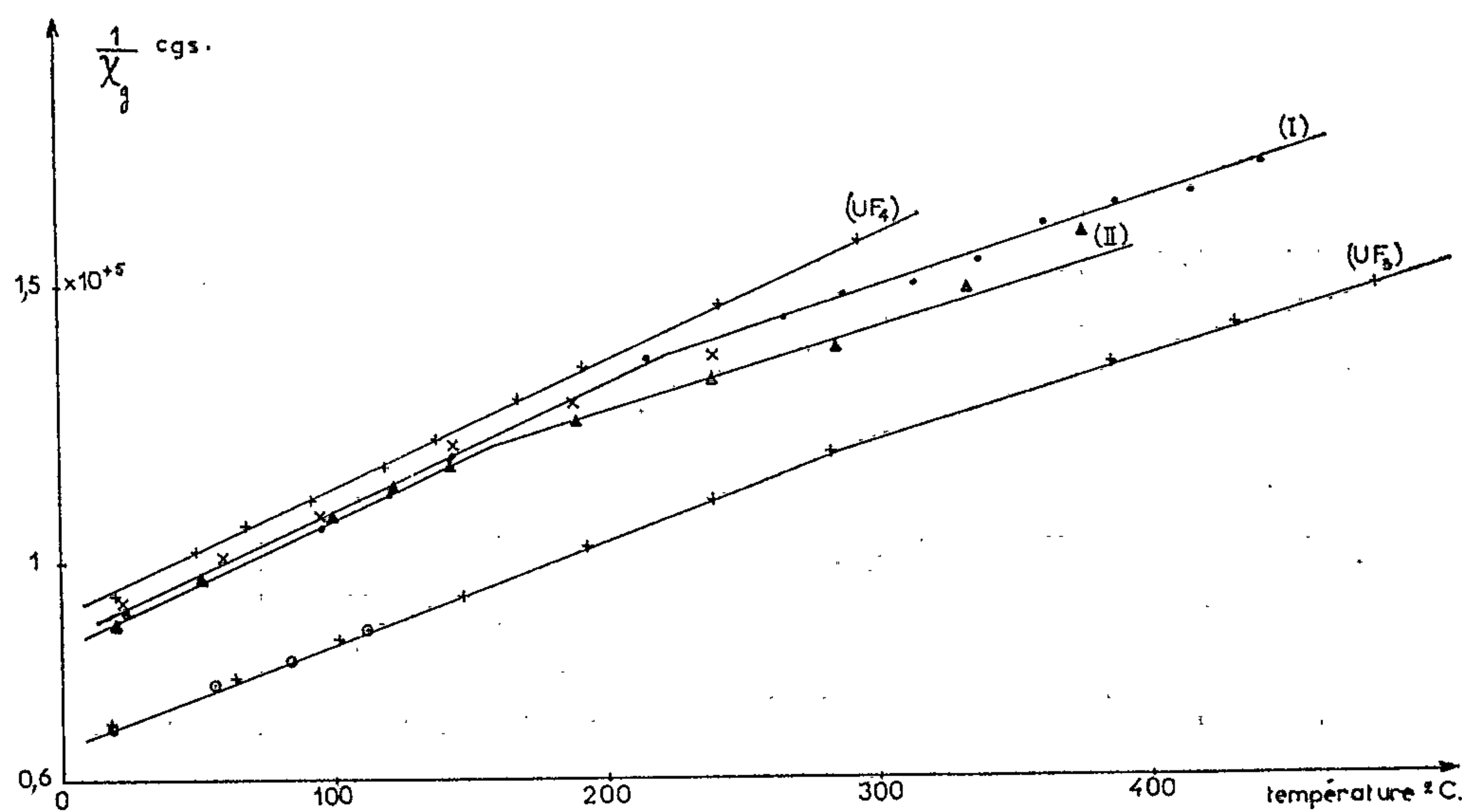


Fig. 1.

Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

$$\text{(I)}\quad \frac{1}{\chi_g} = (227 \pm 7{,}8)\,T + (239 \pm 7{,}8).10^2;$$

$$\text{(II)}\quad \frac{1}{\chi_g} = (232 \pm 7{,}2)\,T + (213 \pm 7{,}4).10^2;$$

$$(UF_3)\quad \frac{1}{\chi_g} = (185 \pm 1{,}4)\,T + (157 \pm 3{,}8).10^2;$$

$$(UF_4)\quad \frac{1}{\chi_g} = (233 \pm 2{,}1)\,T + (263 \pm 5{,}8).10^2.$$

4. *Analyse par diffraction des rayons X.* — Le produit III donne un diagramme Debye-Scherrer identique à celui attribué à UF_3 par Staritzky et Douglass (5). Les produits I et II ne sont pas identifiés, mais ils présentent une parenté de structure avec UF_3, tout en ayant subi une contraction de la maille. En verdissant, ils deviennent moins organisés.

5. *Susceptibilité magnétique.* — Les susceptibilités des trois produits sont mesurées de 20 à 450°C, par la méthode de Faraday, à l'aide d'une balance enregistreuse Ugine-Eyraud (6) et d'un électroaimant dont le champ est de 7 600 gauss pour un entrefer de 47 mm. Elles sont indiquées dans la figure, en même temps que celle de UF_4 pour comparaison.

En conclusion, nous avons réussi à préparer UF_3 à l'état suffisamment pur pour étudier sa susceptibilité magnétique de 20 à 450°C. Cette dernière suit la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi_g} = (185 \pm 1,4)\,T + (157 \pm 3,8).10^2.$$

Après correction du diamagnétisme des anions et cations [$U^{III} = -53,3.10^{-6}$ et $F^- = -7,25.10^{-6}$ selon J. K. Dawson (7)], nous avons trouvé, pour UF_3, un moment magnétique $\mu = 3,66 \pm 0,014\ \mu_B$ par ion uranium et une constante de Weiss $\Delta = 98 \pm 2,8$°K. Ce moment magnétique est différent des valeurs trouvées par J. K. Dawson (*loc. cit.*) pour UCl_3, UBr_3 et UI_3, qui sont respectivement 3,03, 3,29 et 3,31 μ_B. La valeur théorique de μ pour U^{III} de structure $6d^3$ est 3,87 et de structure $5f^3$ est 3,62 (8). Pour UF_4, nous avons obtenu un moment magnétique par ion uranium de $3,29 \pm 0,014\ \mu_B$, valeur identique à celle donnée par Dawson. A notre connaissance, aucune valeur de moment magnétique n'est donnée pour UF_3 à l'heure actuelle.

Ces recherches ont été faites avec l'aide technique de MM. Robert Pradier et Jean-Claude Comoretto et de Mme P. Charpin pour les diagrammes de diffraction X.

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) W. A. Jenkins et J. H. Kennedy, United States Patent Office, n° 3.034.855, 1er mai 1962.
(2) J. C. Warf, Rapport déclassé AECD 2413 de l'Énergie Atomique Américaine.
(3) J. Clinch et M. J. Guy, *Analyst*, 82, 1957, p. 800-807.
(4) Nguyen-Nghi, Rapport C. E. A. n° 1976, 1961 et *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Lyon, 1961.
(5) Staritzky et Douglass, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1056.
(6) Ch. Eyraud et Y. Eyraud, *Catalogue Soc. franç. Physique*, 50e exposition, 1953, p. 163-168.
(7) J. K. Dawson, *J. Chem. Soc. London*, 1951, p. 429-431.
(8) M. Haïssinsky, *Traité de Chimie minérale* de P. Pascal, Masson et Cie, XV, fasc. 3, 1962, p. 189.

(*Département de Physico-Chimie,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques propriétés du composé d'addition* : INa, $3CH_3OH$. Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Jean-Claude Lecoq**, présentée par M. Paul Pascal.

La solubilité de l'iodure de sodium dans le méthanol a été déterminée, ainsi que la chaleur de dissolution. La tension de dissociation du solvate obtenu a été mesurée ainsi que quelques constantes cristallographiques.

Solubilité. — La solubilité de l'iodure de sodium dans le méthanol anhydre a été déterminée entre les températures de — 0,2 et + 35,4°C.

L'iodure de sodium utilisé était pur à 99,94 % en pourcentage pondéral. Ce sel étant hygroscopique (il forme deux hydrates à 2 et 5 mol d'eau) était desséché en étuve à 120°C. Le méthanol était purifié sur magnésium et distillé sous atmosphère d'azote. Le produit final obtenu, contenait 0,01 % d'eau, dosée par la méthode de Fischer.

Les méthodes employées pour la détermination de la solubilité nous ont donné des résultats concordants, que ce soit par analyse thermique ou par la méthode d'équilibre. Les mesures ont été faites dans une boîte à gants; nous pouvions ainsi travailler en milieu anhydre et les risques d'évaporation du solvant étaient limités du fait de la saturation de l'enceinte en méthanol.

Les résultats sont portés dans le tableau suivant, où la solubilité est exprimée en grammes de sel pour 100 g de solvant.

t (°C).	Solubilité.	*t* (°C).	Solubilité.
—0,2	62,5	23,5	82,6
+3,4	66,5	24	83,4
8,2	69,6	26,5	88
13,3	71,1	29,6	90,7
17,1	76,5	31,5	92,8
19,8	77,9	33,9	94,7
21	80,6	35,4	97
22,1	81,5		

L'iodure de sodium forme avec le méthanol un composé d'addition à 3 mol de méthanol. La courbe de solubilité, ainsi qu'une détermination faite à partir des cristaux, nous ont permis de préciser sa température de décomposition qui se situe à 26°,5, valeur voisine de déterminations antérieures : 26°,4 (1) et 27°,4 (2).

Ce solvate possède un point de fusion non congruente auquel correspond un liquide dont la composition est de 88 g de sel pour 100 g de méthanol. Sa décomposition redonne l'iodure de sodium pur sans passage par un autre solvate.

On peut obtenir de grands cristaux (jusqu'à plusieurs centimètres de longueur sur une section de 0,5 cm) en laissant refroidir lentement une

solution concentrée. Ces cristaux sont translucides et ont la forme de prismes hexagonaux creux, ils retiennent ainsi une partie de la solution.

Exposés à l'air, ils se dégradent rapidement en perdant le méthanol. Leur conservation est assurée en présence de la solution saturée, dans de l'huile de vaseline ou en tube scellé.

Étude aux rayons X. — Les constantes cristallines ont été obtenues à partir de clichés de rayons X effectués dans une chambre de Weissenberg et sur une chambre de précession de Buerger. Le système de cristallisation est hexagonal. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 8,59 \pm 0,03 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 6,89 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Le groupe spatial est $P6_3$ ou $P6_3/m$. La présence ou l'absence d'un plan miroir orthogonal à l'axe sénaire n'a pu être décelée. La maille élémentaire comporte deux unités et la densité calculée est de 1,85 g/cm^3.

Tension de dissociation. — La mesure de la tension de dissociation du solvate a été effectuée par une méthode statique. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant. La pression exprimée en millimètres de mercure est représentée par P.

La variation d'enthalpie correspondant à la réaction de décomposition est constante dans l'intervalle de température considéré. En effet, si l'on porte le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite d'équation

$$\log_{10} P\,(\text{cm}) = 6,483 - \frac{1706}{T}.$$

t (°C).	P (mm).	t (°C).	P (mm).
6,9	24,56	23,3	52,7
12,1	31,13	24,25	54,45
16,4	38,8	25,25	58,33
19,9	45,5	25,90	60,7
22,2	50,3	26,5	66,1

Chaleur de dissolution. — La chaleur de dissolution de l'iodure de sodium dans le méthanol anhydre a été mesurée dans le domaine des fortes concentrations. Nous avons utilisé le microcalorimètre Calvet. L'étalonnage a été effectué en utilisant l'effet Joule. La résistance d'étalonnage, dont la valeur était mesurée au pont de Wheatstone, était soumise à une différence de potentiel parfaitement connue, fournie par une pile étalon (élément Weston) montée en opposition avec une batterie d'accumulateurs.

Nous avons utilisé un montage réduisant de façon sensible les phénomènes thermiques parasites (notamment l'évaporation du solvant).

L'intervalle de concentration exploré part de la saturation jusqu'à la dilution de 1 mol de sel pour 100 mol de solvant. Toutes les déterminations ont été effectuées à 20°C.

La chaleur intégrale de dissolution à saturation est trouvée égale à 3 585 ± 40 cal par molécule-gramme de sel.

Pour une dilution de 100 mol de solvant par molécule de sel, la chaleur de dissolution est de 6 300 ± 100 cal par molécule-gramme d'iodure.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) H. OOSAKA, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo, 11, 1932, p. 1323).

(2) E. LLOYD, C. B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNELL et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 658-666.

(Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, Paris.)

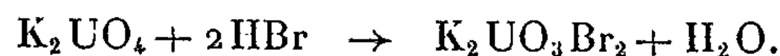
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux halogéno-uranates et diuranyle-tétrahalogénures de potassium.* Note (*) de M. **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le gaz bromhydrique réagit sur les uranates de potassium préparés par voie sèche; dans tous les cas, il y a substitution d'un seul atome d'oxygène par deux atomes de brome. Par contre, l'action de HBr sur le diuranate préparé par voie humide, conduit au diuranyle tétrabromure $K_2U_2O_5Br_4$, voie d'accès au complexe halogéné mixte $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$ et aux deux halogéno-diuranates $K_2U_2O_5OCl_2$ et $K_2U_2O_5OBr_2$.

Le gaz HBr peut jouer vis-à-vis des uranates de potassium, en fonction de la température, soit un rôle substituant comme le gaz HCl [1], soit un rôle réducteur qui ne sera pas envisagé ici. La substitution peut porter sur un ou deux atomes d'oxygène suivant le mode de préparation de l'uranate : ainsi, l'action du gaz HBr sur les monouranate, diuranate et triuranate de potassium de voie sèche ne permet que la substitution d'un seul atome d'oxygène par deux atomes de brome; par contre, le diuranate $K_2U_2O_7$, de voie humide, plus réactif, conduit, sans intermédiaire, à $K_2U_2O_5Br_4$.

1. *Action du gaz* HBr *sur les uranates de potassium préparés par voie sèche.* — Les uranates sont préparés suivant les méthodes déjà signalées [1].

a. Le gaz HBr réagit entre 200 et 250°C avec K_2UO_4 selon le schéma



$$K_2UO_4 + 2HBr \rightarrow K_2UO_3Br_2 + H_2O.$$

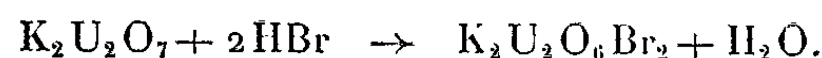
Le dibromo-uranate est ainsi obtenu dans la variété γ dont nous préparions la variété β par action de l'oxygène sur $K_2UO_2Br_4$ [2].

Leurs spectres de diffraction X diffèrent et leurs spectres infrarouges, de 2 à 15 μ, comportent pour la variété β une seule bande intense à 850 cm^{-1} et pour la variété γ une seule bande intense à 920 cm^{-1}.

Ces spectres sont respectivement analogues à ceux du monouranate, complexe oxygéné de l'ion uranyle, et des uranyle-tétrahalogénures, complexes halogénés de l'ion uranyle. Nous formulons donc la variété β : $K_2(UO_2O)Br_2$ et la variété γ : $K_2(UO_2Br_2)O$.

La variété γ se transforme par chauffage sous oxygène en la variété β mais avec libération de KBr.

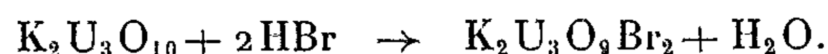
b. Le diuranate obtenu par voie sèche réagit de la même façon; un seul oxygène est substitué à 250°C selon



$$K_2U_2O_7 + 2HBr \rightarrow K_2U_2O_6Br_2 + H_2O.$$

Le dibromo-diuranate présente également une bande infrarouge à 920 cm^{-1}; il est hygroscopique et de couleur jaune : nous formulons cette variété γ : $K_2(U_2O_5Br_2)O$.

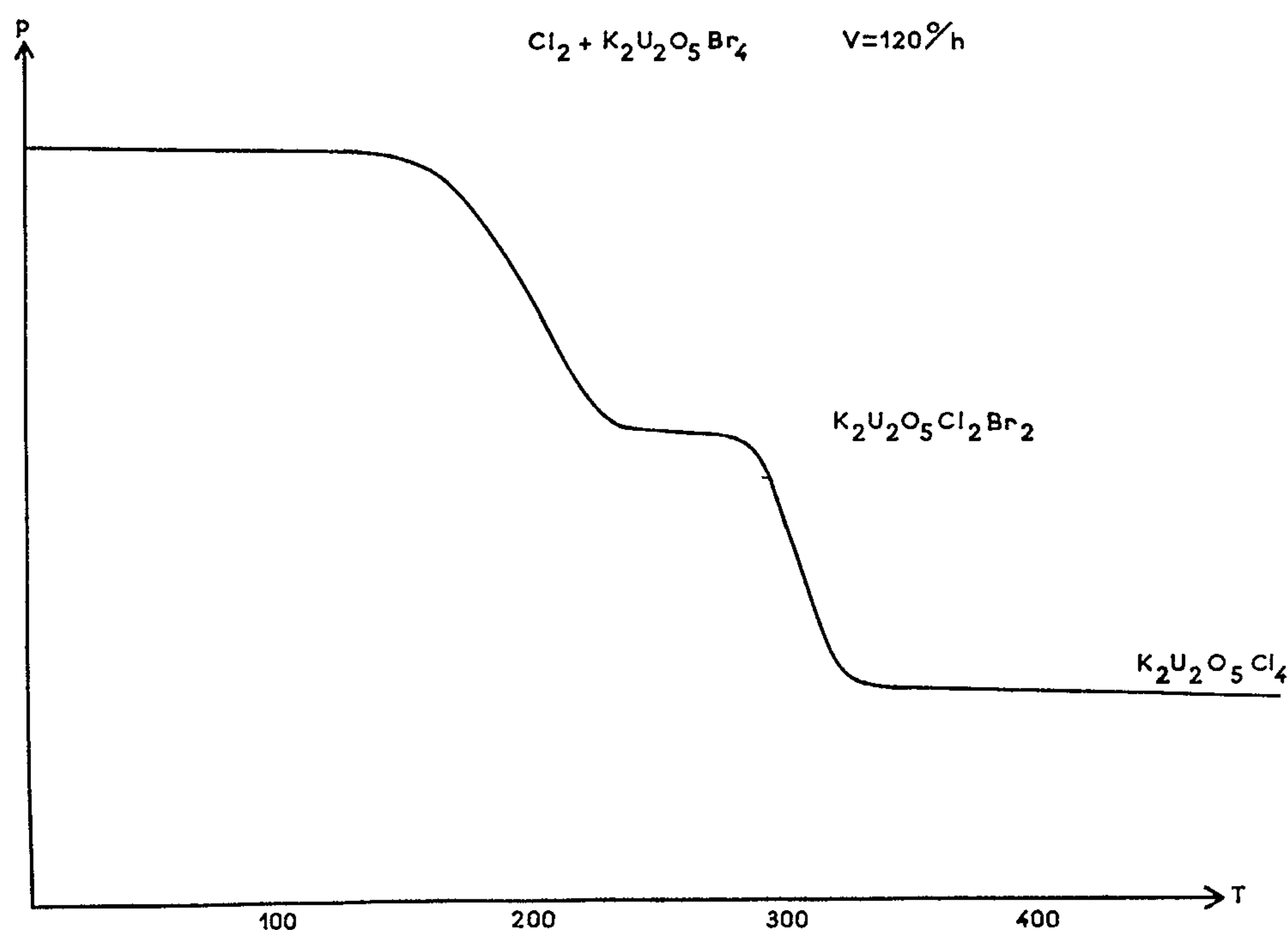
c. Le triuranate réagit de façon identique :



$$K_2U_3O_{10} + 2HBr \rightarrow K_2U_3O_9Br_2 + H_2O.$$

Le dibromo-triuranate obtenu présente également une bande infrarouge à 920 cm^{-1}; il est aussi hygroscopique : nous formulons cette variété γ : $K_2(U_3O_8Br_2)O$.

Dans les trois cas, nous obtenons donc des bromo-uranates qui sont des complexes oxybromés des ions UO_2^{2+}, $U_2O_5^{2+}$ et $U_3O_8^{2+}$; ils présentent certaines analogies : ils sont hygroscopiques et absorbent dans l'infrarouge à 920 cm^{-1}.



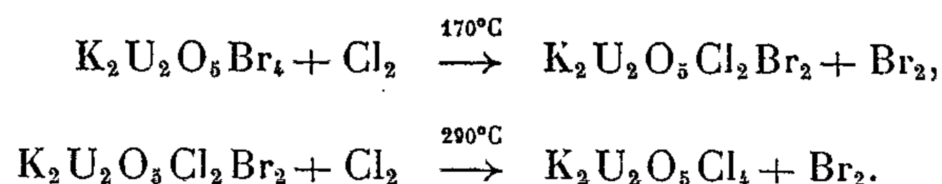
2. *Action du gaz* HBr *sur le diuranate préparé par précipitation.* — Le diuranate $K_2U_2O_7$ est préparé quantitativement par précipitation par la potasse d'une solution de nitrate d'uranyle. Le composé isolé est très pulvérulent et très réactif; l'attaque bromhydrique a lieu à 200°C. La réaction s'écrit :



$$K_2U_2O_7 + 4HBr \rightarrow K_2U_2O_5Br_4 + 2H_2O.$$

Le diuranyle tétrabromure de potassium de couleur jaune est très hygroscopique et soluble dans l'eau; par hydratation à l'air, il devient déliquescent. Le nouveau sel $K_2U_2O_5Br_4$ permet la préparation d'un complexe halogéné mixte; en effet, le chlore se substitue au brome à des

températures différentes comme le montre l'analyse thermogravimétrique de la réaction (*figure*) :

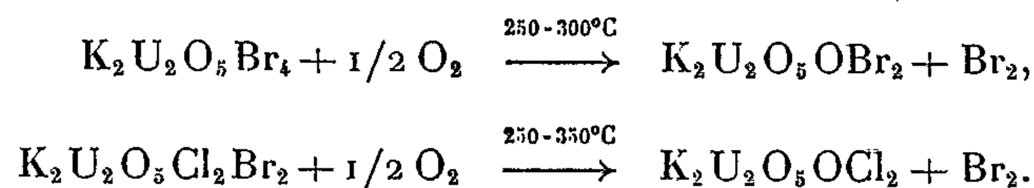


$$K_2U_2O_5Br_4 + Cl_2 \xrightarrow{170^\circ C} K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + Br_2,$$

$$K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + Cl_2 \xrightarrow{290^\circ C} K_2U_2O_5Cl_4 + Br_2.$$

Le sel halogéné mixte $K_2U_2O_5Cl_2Br_2$ a été isolé. Comme ses homologues, il est soluble dans l'eau et très hygroscopique ; à l'air, il devient déliquescent.

L'oxygène réagit avec ces complexes halogénés de l'ion diuranyle selon les schémas

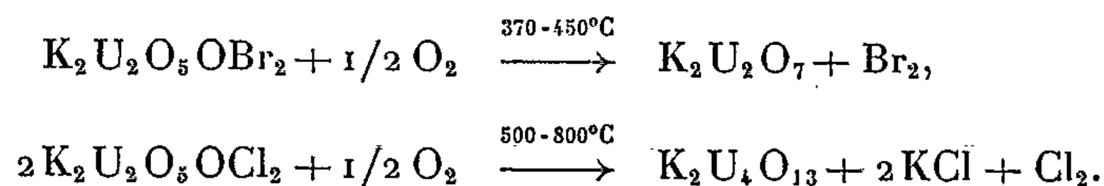


$$K_2U_2O_5Br_4 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{250\text{-}300^\circ C} K_2U_2O_5OBr_2 + Br_2,$$

$$K_2U_2O_5Cl_2Br_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{250\text{-}350^\circ C} K_2U_2O_5OCl_2 + Br_2.$$

Les réactions suivies par dosage continu du brome sont totales après 60 h de chauffage.

Les deux dihalogéno-diuranates obtenus réagissent eux-mêmes avec l'oxygène pour conduire à des uranates :



$$K_2U_2O_5OBr_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{370\text{-}450^\circ C} K_2U_2O_7 + Br_2,$$

$$2\,K_2U_2O_5OCl_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{500\text{-}800^\circ C} K_2U_4O_{13} + 2\,KCl + Cl_2.$$

Le dibromo-uranate est ainsi obtenu dans la variété β dont le spectre X diffère de celui de la variété γ (§ 1, *b*). La variété β n'est pas hygroscopique ; elle présente une forte bande infrarouge à 850 cm^{-1}, domaine d'absorption du diuranate de potassium c'est-à-dire du groupement $U_2O_5^{2+}$ complexé par des atomes d'oxygène ; nous la formulons $K_2(U_2O_5O)Br_2$. La transformation $\gamma \to \beta$ ou $K_2(U_2O_5Br_2)O \to K_2(U_2O_5O)Br_2$ a pu être réalisée par chauffage sous oxygène à 350°C ; sans variation de poids, il y a passage de la couleur jaune à la couleur orangée.

On constate donc que le gaz HBr réagit de façon très particulière sur les uranates de potassium préparés par voie sèche, pour conduire à des variétés de complexes oxybromés dont il n'existe pas d'équivalents lors des réactions avec le gaz HCl. Par contre, l'action de HBr sur le diuranate préparé par voie humide est analogue à celle de HCl et permet la préparation des complexes tétrabromés et dichlorés dibromés de l'ion diuranyle.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. Lucas, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 313.
(2) J. Prigent et J. Lucas, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 474.

(*Laboratoire de Chimie minérale B de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Combinaisons de type* Th_3P_4 *formées entre les séléniures des terres rares et les séléniures alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Sayed Mehdi Golabi, Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les systèmes formés entre les séléniures de terres rares L_2Se_3 et les séléniures MSe de métaux alcalino-terreux existent de grands domaines d'homogénéité de type Th_3P_4. Ces domaines sont compris entre les composés L_2Se_3 et ML_2Se_4 pour M = Sr avec L = La à Gd, et pour M = Ba avec L = La à Nd. Ils ont une étendue plus restreinte avec M = Ca, pour lequel les composés définis CaL_2Se_4 n'existent pas.

Une étude d'ensemble des systèmes formés entre les sulfures, les séléniures et les tellurures des éléments des terres rares de formule générale L_2X_3 avec les sulfures, séléniures et tellurures métalliques est actuellement poursuivie dans notre laboratoire.

La présente Note est consacrée aux systèmes de séléniures dans lesquels un élément L des terres rares est associé à un métal alcalino-terreux, M.

Les produits sont préparés en chauffant dans un courant d'hydrogène sélénié un mélange en proportions voulues d'oxyde de terre rare calciné et de carbonate alcalino-terreux desséché. La transformation est totale vers 1250°C en quelques heures. Tous ces produits sont altérables par l'humidité atmosphérique.

Lorsqu'il existe dans ces systèmes des composés intermédiaires, ceux-ci ont toujours pour formule générale ML_2Se_4. Le tableau I montre que, suivant la nature des éléments en présence, les structures de ces composés se rattachent à l'un des trois types suivants : cubique type Th_3P_4 (T), orthorhombique type $CaFe_2O_4$ (B) et rhomboédrique d'un type nouveau (R).

Tableau I.

Répartition des types cristallins parmi les composés ML_2Se_4.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Tb.	Dy.	(Y).	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.
Ca.....	O	O	O	O	O	O	O	O	R	R	R	R	R	R
Sr.....	T	T	T	T	T	T	B	B	B	B	B	B	B	B
Ba.....	T	T	T	TB	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

T, cubique, type Th_3P_4; B, orthorhombique, type $CaFe_2O_4$; R, rhomboédriques ; O, pas de combinaison définie.

En ce qui concerne les dérivés du strontium et du baryum, la répartition des types cristallins est exactement identique à celle décrite pour les sulfures ML_2S_4 ([1]). Le type Th_3P_4 ne s'y observe que pour les éléments des terres rares de grands rayons, le type $CaFe_2O_4$ pour les éléments suivants. Dans les premiers, la coordinance des deux cations est 8, dans les seconds elle reste de 8 pour le métal alcalino-terreux et est de 6 pour la terre rare. Cette variation de la coordinance des terres rares est ainsi parallèle à celle observée dans les composés L_2Se_3.

Un exemple de dimorphisme est constaté pour le composé $BaNd_2Se_4$, dont la variété stable à haute température est du type Th_3P_4, et la variété stable à basse température du type $CaFe_2O_4$. La transformation de l'une à l'autre est réversible.

Contrairement aux précédents, les dérivés du calcium présentent des comportements tout à fait différents chez les sulfures et chez les séléniures. Tandis que les sulfures CaL_2S_4 existent avec le type Th_3P_4 du lanthane au dysprosium ([1]), nous n'avons pas obtenu de composés définis correspondants chez les séléniures. Nous reviendrons sur ce sujet plus loin.

D'autre part, tandis que les sulfures CaL_2S_4 ont des structures particulières pour l'yttrium et les derniers termes de la série des terres rares depuis l'holmium, nous avons pour les séléniures de ces mêmes éléments une structure nouvelle rhomboédrique (R). Dans celle-ci, les deux éléments M et L ont la même coordinance 6.

Les structures orthorhombique (B) et rhomboédrique (R) signalées ci-dessus seront décrites ultérieurement. Nous ne retiendrons dans cette Note que les phases possédant le type Th_3P_4. Les paramètres des dix composés ML_2Se_4 de ce type, dont l'existence est donnée ici pour la première fois, sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Paramètres des séléniures stœchiométriques L_2Se_3 *et* ML_2Se_4 *de structure cubique type* Th_3P_4.

L_2Se_3 ([2]).	*a* (Å).	M = Sr.	*a* (Å).	M = Ba.	*a* (Å).
La_2Se_3	9,055	$SrLa_2Se_4$	9,124	$BaLa_2Se_4$	9,258
Ce_2Se_3	8,965	$SrCe_2Se_4$	9,060	$BaCe_2Se_4$	9,186
Pr_2Se_3	8,905	$SrPr_2Se_4$	9,019	$BaPr_2Se_4$	9,150
Nd_2Se_3	8,859	$SrNd_2Se_4$	8,989	$BaNd_2Se_4$	9,120
Sm_2Se_3	8,785	$SrSm_2Se_4$	8,931		
		$SrGd_2Se_4$	8,895		

Dans la structure des composés ML_2Se_4 de type Th_3P_4, il est nécessaire d'admettre que les cations M^{2+} et L^{3+} sont distribués de façon désordonnée sur un réseau unique, celui du thorium de Th_3P_4. En effet, on ne peut mettre en évidence sur les diagrammes Debye et Scherrer aucune raie de surstructure qui traduirait une répartition ordonnée. Il en résulte que dans une étude des dimensions cristallines, il faut faire intervenir comme rayon du cation le rayon moyen $(1/3)(r_M + 2r_L)$. Dans ces conditions, les paramètres des composés du tableau II exprimés en fonction de ces rayons moyens se placent tous sur une même droite.

La structure type Th_3P_4 se retrouve également chez les séléniures L_2Se_3 des éléments du début de la série des terres rares, du lanthane au samarium inclus ([2]). Dans ce cas, le réseau est lacunaire en cations (forme γ). Leurs paramètres sont également rappelés dans le tableau II.

Lorsque les deux composés L_2Se_3 et ML_2Se_4 ont la même structure cristalline Th_3P_4, ils forment entre eux un domaine d'homogénéité continu :

$$\left(M_x^{2+}L^{3+}_{\frac{2}{3}-\frac{2}{3}x}\square_{\frac{1}{12}-\frac{1}{3}x}/+\right)Se^{2-}, \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq x \leqq \frac{1}{4}.$$

Parmi les dix systèmes possibles, nous avons choisi pour mettre ce phénomène en évidence les systèmes possédant soit les cations de plus petits rayons (Gd_2Se_3-$SrGd_2Se_4$), soit les cations de plus grands rayons (Ce_2Se_3-$BaCe_2Se_4$). Dans la dernière solution solide pour laquelle la variation des paramètres est très importante, on observe un net écart à la loi de Végard.

Dans le cas des systèmes contenant du calcium, pour lesquels les composés L_2Se_3 ont le type Th_3P_4, mais qui ne possèdent pas de composés définis CaL_2Se_4, de semblables solutions solides existent, mais leur étendue est plus réduite. Elles partent toujours du séléniure L_2Se_3, mais s'arrêtent un peu avant la formule du composé défini. Nous avons pour chacun d'eux déterminé la limite extrême du domaine d'homogénéité, en opérant toujours dans les mêmes conditions opératoires. En utilisant la notation de la formule générale des solutions solides donnée plus haut (dans laquelle le composé CaL_2Se_4 correspondrait à $x = 0{,}25$), nous avons pour chaque système $CaSe$-L_2Se_3 :

L	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
x	0,18	0,16	?	0,14	0,21	0,21	0,14

Dans ces solutions solides, on observe, en partant du composé L_2Se_3, une diminution des paramètres avec les deux premiers éléments des terres rares, et une augmentation avec les quatre derniers, la variation étant d'autant plus grande qu'on s'éloigne du praséodyme. Cette variation est extrêmement faible dans le cas du praséodyme, ce qui nous a empêché de déterminer l'étendue de la solution solide pour cet élément. Il résulte de ces variations que l'ion praséodyme Pr^{3+} a presque exactement le même rayon que l'ion calcium Ca^{2+} dans ces systèmes de séléniures.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2048.
(2) J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M. P. Pardo et M. Patrie, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1530.
(3) M. Guittard, A. Benacerraf et J. Flahaut, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 25.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Séparation par chromatographie de partage sur papier et par chromatographie sur des résines des différents azulènes obtenus dans les réactions de déshydrogénation en phase gazeuse des sesquiterpènes azulénogènes.* Note (*) de M. **Charles Giannotti**, présentée par M. Marcel Delépine.

On étudie la séparation des azulènes obtenus par déshydrogénation catalytique en phase gazeuse sur des catalyseurs mixtes à base d'oxydes de Cr, Mo, W, U, Ta et V par chromatographie de partage ascendante et radiale sur papier et par séparation sur colonne de résines échangeuses d'ions.

Dans une Note précédente, on a étudié la déshydrogénation de certains sesquiterpènes azulénogènes tels que : le guaïol, le guaiène, l'aromadendrène, l'α-guriunène, par des catalyseurs mixtes soit à base d'oxydes, soit avec des catalyseurs additionnés de promoteurs. Le déshydrogénat obtenu est un mélange complexe contenant du S-guaïazulène, du Se-guaïazulène, du diméthyl-1.4 azulène, du vétivazulène, dont nous avons étudié la composition par chromatographie ascendante et radiale de partage.

V. Sykova et K. Vokac [1] ont isolé du déshydrogénat de la tétrahydrocostuslactone, cinq azulènes, en employant la chromatographie ascendante de partage sur papier. Dans cette étude nous avons utilisé comme phase stationnaire soit de l'huile de vaseline à différentes concentrations dans l'éther de pétrole (35-70°), soit des solutions de paraffine ou de glycérine saturées dans l'éther de pétrole, et comme phases mobiles soit de l'acide chlorhydrique à 10, 15, 20, 25 et 30 %, soit l'acide orthophosphorique à 10, 24, 48, 60, 63 et 66 % ou de l'acide perchlorique à 10, 15, 20, 22,5, 25 et 30 %.

Nous avons pu séparer en chromatographie ascendante et radiale de partage les différents constituants des déshydrogénats. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Nos essais de séparation par chromatographie radiale centrifuge, en phase gazeuse et sur papier échangeur d'ions sont demeurées sans résultats. Par contre, nous en avons obtenus de bons avec les résines échangeuses d'ions faiblement acides du type « IRC 50 ».

L'azulène et tous ses dérivés peuvent être considérés comme la base conjuguée de l'acide constitué par le dérivé cyclopentadiénique du cation tropylium. L'existence de celui-ci et sa stabilité ont été prévues par Hückel [2] et prouvées expérimentalement par Doering et Knox [3]. La grande stabilité du cation tropylium est partagée en partie par le cation azulénium. Cette formule explique de façon satisfaisante ses propriétés d'échange avec les échangeurs cationiques. En effet les azulènes suivants : l'azulène, le S-guaïazulène, le Se-guaïazulène, le vétivazulène

TABLEAU I.

R_f *des chromatographies ascendantes de partage sur papier Wattman n° 1.*

Phase station.	Acide orthophosphorique. 24 %.	48 %.	60 %.	63 %.	66 %.	Acide chlorhydrique. 10 %.	15 %.	20 %.	25 %.	Acide perchlorique. 10 %.	20 %.	30 %.
					Produit : *Diméthyl*-1.4 *azulène.*							
Vaseline 50 %......	–	–	–	–	–	–	–	–	0,56	–	–	–
» 20 %......	–	0,06	–	0,04	0,06	–	0,04	0,25	0,27	–	0,03	0,07
» 10 %......	–	–	–	0,07	0,09	–	0,08	0,18	–	–	–	–
Sol. sat. ricin.......	–	–	–	–	–	–	0,17	0,17	–	–	–	–
Sol. sat. glycér.....	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
					Produit : *Vétivazulène.*							
Vaseline 50 %......	–	–	0,27	0,30	0,33	–	0,05	0,12	0,57	–	–	–
» 20 %......	–	0,12	0,01	0,08	0,1	–	0,07	0,36	0,32	–	0,06	0,32
» 10 %......	–	0,03	0,03	0,09	0,14	–	0,16	0,23	–	–	–	–
Sol. sat. ricin......	–	0,22	0,19	0,18	0,16	–	0,29	0,29	–	–	–	–
Sol. sat. glycér.....	–	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
					Produit : S-*guaïazulène.*							
Vaseline 50 %......	–	–	0,35	0,37	0,45	–	0,09	0,20	0,59	–	–	–
» 20 %......	–	0,19	0,05	0,14	0,16	–	0,15	0,42	0,41	–	0,13	0,54
» 10 %......	–	0,09	0,1	0,16	0,21	–	0,29	0,28	–	–	–	–
Sol. sat. ricin......	–	0,27	0,21	0,29	0,23	–	0,46	0,47	–	–	–	–
Sol. sat. glycér.....	–	0,31	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
					Produit : Se-*guaïazulène.*							
Vaseline 50 %......	–	–	0,43	0,45	0,52	–	0,17	0,26	0,6	–	–	–
» 20 %......	–	0,30	0,12	0,24	0,23	–	0,31	0,43	0,47	–	0,22	0,66
» 10 %......	–	0,20	0,27	0,28	0,31	–	0,54	0,35	–	–	–	–
Sol. sat. ricin.......	–	0,39	0,39	0,40	0,36	–	0,6	0,65	–	–	–	–
Sol. sat. glycér.....	–	0,46	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

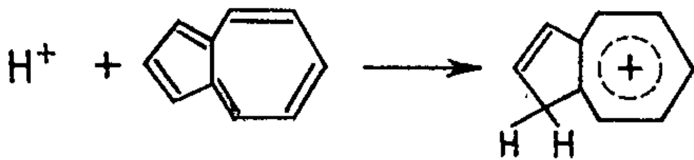
et le diméthyl-1.4 azulène se fixent sur des colonnes de résines d'amberlites « IR 120 », de Dovex « 50 », et d'amberlites « IRC 50 » en solution alcoolique absolue. On récupère ces produits en éluant la colonne avec une solution hydroalcoolique à 80 %.

Le mécanisme suivant permet d'expliquer les réactions : la résine se dissocie pour donner un cation H^+ et un réseau macromoléculaire R^- :

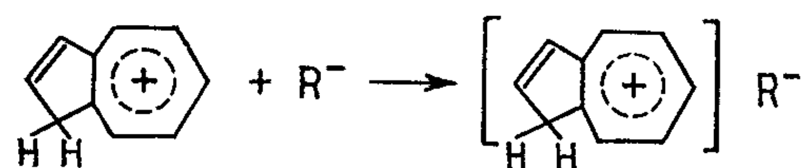


$$RH \rightleftharpoons R^- + H^+,$$

H^+ transforme l'azulène en cation azulénium,



il est fixé par le réseau macromoléculaire de la résine R⁻



en milieu hydro alcoolique la résine se régénère et l'on obtient l'azulène dans l'éluant.

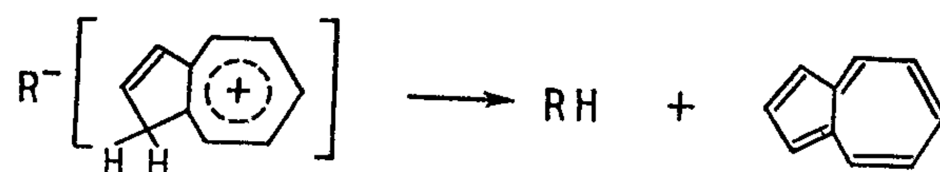


TABLEAU II.

R_f *des chromatographies radiales de partage sur papier Wattman n° 1.*

Phase station.	Acide orthophosphorique.		Acide chlorhydrique.				Acide perchlorique.					
	48 %.	50 %.	10 %.	15 %.	20 %.	25 %.	10 %.	15 %.	20 %.	22,5 %.	25 %.	30 %.
					Produit : *Diméthyl-1.4 azulène.*							
Vaseline 10 %......	–	–	–	0,28	0,78	0,84	–	0,15	0,15	–	–	–
» 20 %......	0,41	0,5	–	0,36	0,70	0,69	–	0,13	0,20	0,30	0,47	0,57
» 50 %......	–	–	–	–	0,70	0,77	–	–	–	–	–	–
					Produit : *Vétivazulène.*							
Vaseline 10 %......	–	–	–	0,42	0,89	0,89	–	0,19	0,22	–	–	–
» 20 %......	0,67	0,63	–	0,54	0,80	0,76	–	0,18	0,21	0,54	0,55	0,63
» 50 %......	–	–	–	–	0,76	0,84	–	–	–	–	–	–
					Produit : S-*guaïazulène.*							
Vaseline 10 %......	–	–	–	0,65	0,93	0,95	–	0,29	0,4	–	–	–
» 20 %......	0,88	0,75	–	0,73	0,88	0,82	–	0,22	0,29	0,78	0,80	0,85
» 50 %......	–	–	–	–	0,90	0,91	–	–	–	–	–	–
					Produit : Se-*guaïazulène.*							
Vaseline 10 %......	–	–	–	0,83	0,98	0,97	–	0,5	0,65	–	–	–
» 20 %......	0,94	0,85	–	0,89	0,95	0,89	–	0,32	0,42	0,85	0,95	0,94
» 50 %......	–	–	–	–	0,96	0,95	–	–	–	–	–	–

Cette réaction a lieu aussi bien à chaud qu'à froid. Mais à chaud on observe des réactions secondaires dont la principale est la formation d'un hydroazulène vert. Ce dernier, déshydrogéné avec du palladium sur charbon, redonne l'azulène de départ. L'amberlite « IRC 50 » convient le mieux car elle ne donne pas de réaction secondaire et elle permet de purifier de petites quantités d'azulènes de leur impuretés terpéniques qui, ne se fixant pas sur les résines, sont entraînées.

La séparation par les échangeurs d'ions faiblement cationiques paraît être la méthode la plus simple pour obtenir des azulènes purs.

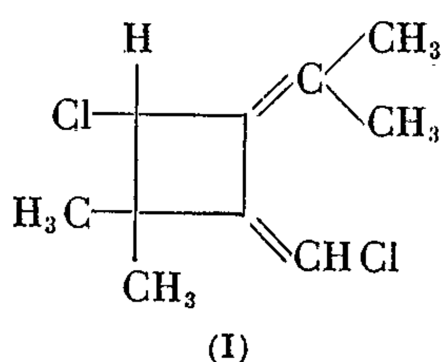
(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) V. SYKOVA et K. VOKAC, *Collection Czechoslov Chem. Com.*, 25, 1960, p. 1702.
(2) E. HUCKEL, *Grundzuge der Theorie Ungesattingter und Aromatische Verbindungen Verlag Chemie*, Berlin, 71, 1938, p. 85.
(3) W. E. DOERING et L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3203.

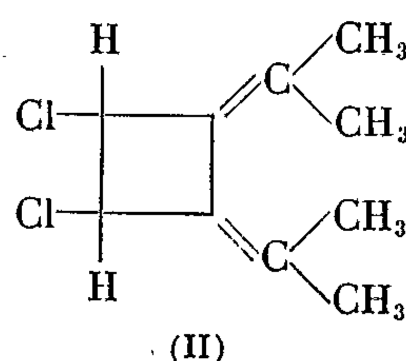
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des dimères du méthyl-3 chloro-1 butadiène-1.2*. Note (*) de MM. **Marcel Bertrand**, **Hubert Reggio** et **Gilbert Leandri**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le méthyl-3 chloro-1 butadiène-1.2 se dimérise lentement à froid, rapidement à chaud pour donner un dimère liquide et un dimère solide qui ont pu être identifiés respectivement au diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 chloro-4 cyclobutane (I) et au diisopropylidène-1.2 dichloro-3.4 cyclobutane (II).



(I)



(II)

La littérature mentionne plusieurs exemples de dimérisation cyclique d'allènes en dérivés du cyclobutane [(1) à (4)]. Nous avons observé que le méthyl-3 chloro-1 butadiène-1.2 préparé suivant Nazarov (5) se dimérisait en cours de distillation avec une facilité extrême, la distillation fractionnée du résidu permettant d'isoler deux fractions :

Une fraction liquide : $É_{0,25}$ 43°C; n_D^{24} 1,525; d_4^{24} 1,086.

Une fraction solide : $É_{0,25}$ 50°C; F 61,5°C; H, 6,71 %; C, 56,63 %.

1. *Étude de la fraction liquide* (I). — Spectre infrarouge (cm^{-1}) : $\nu(=C-H)$: 3050; $\nu(C=C)$: 1675 et 1620; $\delta(C=C-H)$: 1300; $\nu(C-Cl)$: 710.

Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_1 206 mμ (ε 7 300); λ_2 262 mμ (ε 10 500).

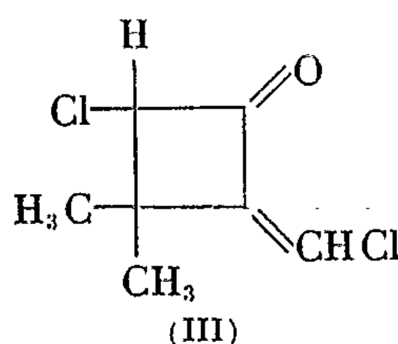
A. Par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine on obtient un hydrocarbure que ses constantes physiques permettent d'identifier au triméthyl-1.1.2 isopropyl-3 cyclobutane (2).

B. La réduction par le couple zinc-cuivre conduit au diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 isopropylidène-3 cyclobutane.

$É_{0,35}$ 53°C; n_D^{20} 1,5008; d_4^{20} 0,958.

$\nu(=C-H)$: 3050; $\nu(C=C)$: 1675, 1630-1615; $\delta(C=C-H)$: 1300. λ_{max}^{hexane} 257 mμ (ε 13 000), dont la structure est confirmée par ozonolyse oxydante. On caractérise, dans les produits de coupure l'acétone (F de DNPH : 124°C) et l'acide diméthyl-α, α succinique (F 138,5°C; masse moléculaire mesurée : 146).

C. L'ozonation partielle permet de mettre en évidence la formation d'acétone et de diméthyl-1.1 chlorométhylène-2 chloro-4 cyclobutanone (III).



É$_2$ 73-74°C; n_D^{27} 1,506.

ν(=C—H) : 3050; ν(C=O) : 1770; ν(C=C) : 1635; δ(C=C—H) : 1290.

La valeur de l'absorption ν(C=O) est celle d'une cyclobutanone conjuguée (6). Le rapport aire ν(C=O)/aire ν(C=C) est voisin de 1,46, valeur qui caractérise une énone cisoïde (6). Le spectre ultraviolet (hexane) présente, d'une part la bande de conjugaison à 251 mμ (ε 11000), d'autre part la bande du carbonyle à 368 mμ (ε 42) avec épaulements à 350 et 382 mμ. Ces valeurs sont normales, attendu les effets bathochrome et hyperchrome d'un chlore en α sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ (7).

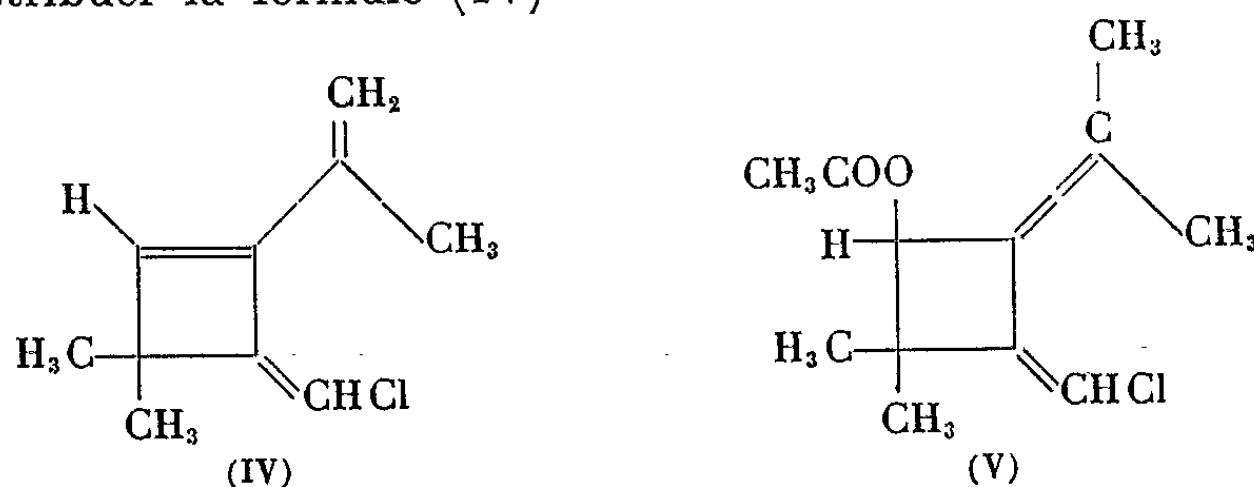
D. Seul l'atome de chlore lié au cycle est substitué lors du traitement par le mélange acétate de sodium-acide acétique. On observe la formation de deux produits principaux.

1° Un produit d'élimination : É$_1$ 43°C; n_D^{28} 1,509; d_4^{28} 0,97.

Spectre infrarouge (cm^{-1}) : 3060, 1820, 905 (=CH_2); ν(C=C) : 1660-1635; ν(C=C) (cyclobutène) : 1550; δ(C=C—H) : 1300.

Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_1 230 mμ (ε 23 500); λ_2 250 mμ (ε 24 000).

Ce produit donne un dérivé d'addition avec l'anhydride maléique (alors que ce dernier est sans action sur le dimère lui-même). Nous proposons de lui attribuer la formule (IV)



2° Le produit de substitution normalement attendu (V).

É$_1$ 75°C; n_D^{28} 1,5008; d_4^{28} 1,05.

ν(=C—H) : 3 050 cm^{-1}; ν(C=O) (ester); 1740; ν(C=C) : 1668, 1640-1615; δ(C=C—H) : 1300; ν(=C—O—C) (acétate) : 1230.

L'absence de bande à 1550 cm^{-1} permet de rejeter un mécanisme impliquant une transposition allylique, ce que confirme d'ailleurs l'ozonolyse de l'ester acétique obtenu par substitution (la caractérisation de

l'acétone met en évidence l'existence d'un groupement isopropylidène dans cet ester). La structure cyclobutanique est démontrée comme suit :

a. L'hydrogénation catalytique fournit un ester donnant un test de Beilstein négatif, et dont le spectre infrarouge ne présente plus de bandes éthyléniques. $\acute{E}_{12}$ 88°C; n_D^{23} 1,4375; d_4^{23} 0,90.

b. L'alcool correspondant est obtenu par saponification. ($\acute{E}_{9,5}$ 74°C; n_D^{22} 1,449; d_4^{22} 0,869), puis oxydé par le complexe CrO_3-pyridine (8) en triméthyl-1.1.2 isopropyl-3 cyclobutanone.

$\acute{E}_{20}$ 74°C; n_D^{22} 1,434; d_4^{22} 0,85.

ν(=C=O) : 1770 cm^{-1}; λ_{max}^{hexane} : 306 mμ (ε 44).

DNPH : F 120°C; λ_{max}^{hexane} 368 mμ (ε 23 000).

L'étude chimique du dimère liquide confirme donc la structure (I) proposée.

2. *Étude de la fraction solide* (II). — Spectre infrarouge : ν(C=C) : 1670 cm^{-1} (bande unique).

Spectre ultraviolet (éthanol) : λ_1 206 mμ (ε 9 500); λ_2 273 mμ (ε 13 300).

Spectre de R. M. N. : il met en évidence trois groupes de protons à 1,82 p.p.m. (6 protons); 1,90 p.p.m. (6 protons), 4,75 p.p.m. (2 protons).

A. L'hydrogénation catalytique conduit au diisopropyl-1.2 cyclobutane [(2), (5)].

B. L'ozonolyse oxydante donne de l'acétone et un acide dichloro-α, α' succinique (masse molaire : 188) fondant vers 186°C et qui pourrait bien être un mélange d'acides *d*, *l* et méso.

C. Les deux atomes de chlore de la molécule sont minéralisés par chauffage avec le mélange acide acétique-acétate de sodium. La chromatographie sur silice permet de séparer un ester non identifié, et deux diacétates dont les spectres infrarouges sont identiques et les spectres ultraviolets légèrement différents. Leur étude est en cours.

La dimérisation a été étendue à d'autres chloroallènes. Le méthyl-3 chloro-1 pentadiène-1.2, le diméthyl-3.4 chloro-1 pentadiène-1.2 et le méthyl-3 dichloro-1.1 butadiène-1.2 se dimérisent à chaud avec des rendements très élevés en donnant deux types de dimères dont les structures sont analogues à (I) et (II).

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) *Organic reactions*, 12, p. 43-47.
(2) T. L. Jacobs et W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1361.
(3) T. Nagase, *C. A.*, 57, 1962, 13648 *c*.
(4) A. Roedig et H. Niedenbruck, *Ber.*, 90, 1957, p. 673.
(5) I. N. Nazarov, *C. A.*, 54, 22401.
(6) J. M. Conia et J.-P. Sandre, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 747.
(7) J. M. Conia et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 770-771.
(8) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 422.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Marseille*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens des éthers chlorométhyliques.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Bertrand Castro**, transmise par M. Marcel Delépine.

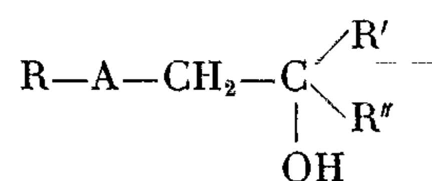
On a étudié la préparation et la stabilité des magnésiens : R—A—CH_2MgCl où A = O et S, et R = allyle, benzyle et Cl $(CH_2)_n$. Les magnésiens chlorés R = Cl$(CH_2)_2$ ont fourni des alcools chlorés qui ont été cyclisés en dioxannes-1.4.

Les éthers chlorométhyliques R—O—CH_2Cl réagissent sur le magnésium en milieu T. H. F. et donnent des magnésiens normaux dont la stabilité se manifeste jusque vers — 25° [1].

Poursuivant cette étude nous avons examiné l'influence de la nature du groupe R sur cette stabilité. Une insaturation ne présente pas d'effet marqué; R=n-C_3H_7 et CH_2=CH—CH_2 sont comparables. Par contre, PhCH_2 exerce un effet stabilisateur très net (magnésien stable jusque vers + 20°).

La nature de l'hétéro-atome joue un rôle important. Contrairement à Ét.O.CH_2Cl, le thioéther Ét.S.CH_2Cl n'a pas donné de magnésien. L'effet favorable de PhCH_2 permet, par contre, de préparer PhCH_2S.CH_2MgCl.

Ces réactifs autorisent les condensations habituelles : les carbonylés ont conduit aux alcools [2] (I) (tableau I).



(I)

TABLEAU I.

Magnésien.	Réactif.	Alcool. R—A.	R′.	R″.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.
CH_2:CH.CH_2O.CH_2MgCl.	CH_3CO.CH_3	CH_2:CH.CH_2O	CH_3	CH_3	62	61/21	1,4271/22	0,900/22
	n-C_3H_7CHO	»	n-C_3H_7	H	53	47/0,1	1,4352/23	0,903/23
PhCH_2O.CH_2MgCl.....	n-C_3H_7CHO	PhCH_2O	n-C_3H_7	H	73	100/0,1	1,4996/19	0,996/19
	PhCHO	»	Ph	H	80	145/0,01	1,5645/22	1,10 /22
PhCH_2S.CH_2MgCl.....	CH_3CO.CH_3	PhCH_2S	CH_3	CH_3	50	102/0,1	1,5483/21	1,056/21
	PhCHO	»	Ph	H	38	F 46	–	–

Les éthers dichlorés Cl$(CH_2)_n$O.CH_2Cl permettent une attaque sélective du chlore α et donnent les magnésiens Cl$(CH_2)_n$O.CH_2MgCl (n = 2, 3, 4). Mais le bis-chlorométhyl éther (n = 1) ne réagit pas sur le magnésium à basse température. Par action sur l'acétone nous avons ainsi préparé les alcools [2] (II) (tableau II).

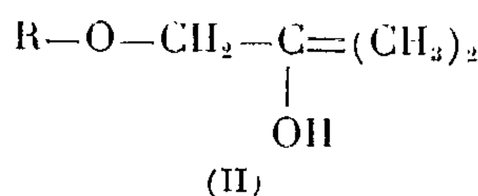


TABLEAU II.

Alcools (II), R.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.
$Cl(CH_2)_2$	80	$45/_{0,1}$	$1,4418/_{19}$	$1,068/_{19}$
$Cl(CH_2)_3$	50	$50/_{0,1}$	$1,4459/_{19}$	$1,053/_{19}$
$Cl(CH_2)_4$	80	$68/_{0,5}$	$1,4462/_{19}$	$1,024/_{19}$

L'influence de l'atome de chlore varie avec son éloignement; dans le composé où $n = 2$ il exerce un effet très net de stabilisation du magnésien (jusque vers + 5°).

Ce magnésien a conduit aux alcools [2] (III) dont quelques représentants avaient été obtenus à partir des esters (IV) [3] (tableau III).

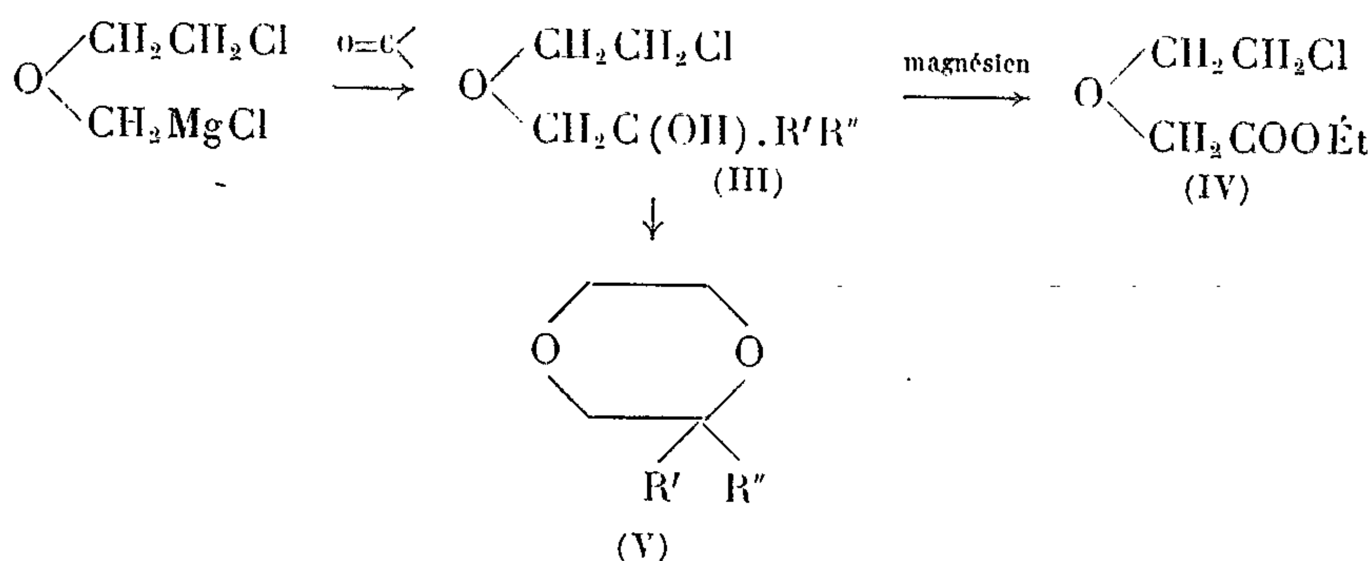


TABLEAU III.

Réactif.	Alcool (III). N°s	R'.	R''.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.
CH_3CHO	1	CH_3	H	69	$83/_{11}$	$1,4455/_{22}$	$1,116/_{22}$
n-C_3H_7CHO	2	n-C_3H_7	H	65	$73/_{0,1}$	$1,4477/_{21}$	$1,053/_{21}$
n-$C_6H_{13}CHO$	3	n-C_6H_{13}	H	63	$97/_{0,05}$	$1,4519/_{22}$	$1,001/_{22}$
Ph.CHO	4	Ph	H	73	$120/_{0,1}$	$1,5282/_{21,5}$	$1,161/_{21,5}$
$CH_2:CH.CHO$	5	$CH_2:CH$	H	46	$61/_{0,1}$	$1,4639/_{22}$	$1,12\ /_{22}$
$CH_3CH:CH.CHO$	6	$CH_3CH:CH$	H	73	$79/_{0,1}$	$1,4662/_{23}$	$1,092/_{23}$
$CH_3CO.CH_3$	7	CH_3	CH_3		*voir* Alcools (II)		
$C_2H_5CO.C_2H_5$	8	C_2H_5	C_2H_5	80	$53/_{0,05}$	$1,4524/_{20}$	$1,049/_{20}$
$C_2H_5CO.CH_3$	9	C_2H_5	CH_3	80	$50/_{0,1}$	$1,4463/_{22}$	$1,052/_{22}$
Ph.CO.Ph	10	Ph	Ph	35	F 60	–	–
Cyclohexanone	11	Cyclohexane		80	$130/_{13}$	$1,4756/_{25}$	$1,103/_{25}$

Par action de KOH alcoolique les alcools (III) fournissent les dioxannes-1.4 mono ou bi-alcoylés en 2 [2] (V) (tableau IV).

TABLEAU IV.

Nos	Dioxanne (V). R'.	R''.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.
2.......	n-C_3H_7	H	49	90/84	1,4282/22	0,940/22
3.......	n-C_6H_{13}	H	80	105/16	1,4402/20	0,920/20
4.......	Ph	H	50	F 46	–	–
5.......	$CH_2:CH$	H	60	77/100	1,4440/25	1,005/25
6.......	$CH_3CH:CH$	H	45	79/40	1,4494/20	0,974/20
7.......	CH_3	CH_3	47	124/76	1,4205/23	0,957/23
8.......	C_2H_5	C_2H_5	50	60/11	1,4390/21	0,959/21
9.......	C_2H_5	CH_3	12	46/13	1,4315/22	0,958/22
10.......	Ph	PH	72	F 123	–	–
11.......	$R'+R''=C_5H_{10}$		65	89/15	1,4690/22	1,028/22

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) H. NORMANT et B. CASTRO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2115.

(2) Détails opératoires et analyses seront publiés ailleurs.

(3) R. I. MELTZER, A. D. LEWIS et A. FISHMAN, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1763.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et transposition homoallylique d'hydroxyacides et de diols cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Sylvestre Julia** et **Henri Brisson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les hydroxyacides [(I) ou (II)] sont transposés par l'acide bromhydrique en bromoacide branché (IX *a*). De même les diols [(XVII) ou (XVIII)] sont transposés en bromhydrine branchée (XV *a*); mais ces diols sont transposés par l'acide acétique-sulfurique ou l'acide sulfurique dilué en diacétate (XIII *a*) ou en diol (XIII *b*) linéaires. La bromhydrine branchée est solvolysée par l'acétate de potassium en diacétate linéaire.

Quelques travaux précédents avaient montré qu'un ou deux substituants sur le noyau cyclopropane avaient une influence sur la direction de la transposition homoallylique ([1]). Le seul exemple d'hydroxyacide cyclopropanique qui paraisse avoir été déjà étudié est celui de l'acide (α-hydroxybenzyl)-2 phényl-3 cyclopropane carboxylique ([2]).

En condensant l'anhydride cyclopropane-dicarboxylique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, nous avons préparé le cétoacide *cis* ([3]) (I), F 144° ([4]). Il est isomérisé par la soude en cétoacide *trans* (II *a*), F 120°. En faisant agir selon E. J. Corey et M. Chaykovsky ([5]) le méthylure de diméthylsulfoxonium sur le β-benzoylacrylate d'éthyle, nous avons obtenu le cétoester (II *b*), $É_{0,02}$ 94°; n_D^{23} 1,5239; 2.4-DNP, F 176°; qui est saponifié en le même cétoacide *trans*. La réduction de ces cétoacides par le borohydrure de potassium donne les hydroxyacides *trans* (V), F 151° et *cis* (IV), F 143° dont on peut préparer une lactone (III), $É_{0,5}$ 128°, n_D^{24} 1,5479. Les hydroxyacides *cis* et *trans* sont tous deux transformés par l'acide bromhydrique en un même bromoacide styrénique (IX *a*), F 114°. L'acide chlorhydrique 6 N chaud transforme les hydroxyacides en chloroacide (IX *b*), F 102°. Ces acides halogénés traités par la potasse, donnent par l'intermédiaire d'un diène-acide instable, un produit de dimérisation [(X) ou (VI)], F 185°.

Pour comparaison, nous avons préparé le chloroacide linéaire (VIII), huile, sel de S-benzyl-iso-thiouronium F 145°, par hydrolyse et décarboxylation du chlorodiester (VII), $É_{0,005}$ 115°, n_D^{22} 1,5253. Ce chloroacide est transformé par la potasse en acide cinnamylidène-acétique (XII) ([6]).

Le bromoacide (IX *a*) est réduit par l'hydrure de lithium aluminium (H. L. A.) en alcool (XV *b*), allophanate F 150°, dont l'hydrogénation catalytique donne bien l'alcool (XVI *b*), allophanate F 138°.

A notre connaissance, il y a seulement deux exemples de transposition acidocatalysée de diols cyclopropaniques, dont l'évolution est d'ailleurs assez spéciale à cause d'une transposition supplémentaire de type pnacolique dans un cas ([7]) et d'une aromatisation dans l'autre cas ([8]).

La réduction des céto acides *trans* et *cis* par H. L. A. donne le diol *trans* (XVIII), F 88° et le diol *cis* (XVII), F 72°. Ces diols *trans* ou *cis*

sont transposés par l'acide bromhydrique en une même bromhydrine styrénique (XV *a*). Cette dernière est hydrogénolysée par H. L. A. en alcool (XV *b*) dont l'allophanate F 150° est le même que celui qui a été obtenu plus haut. L'hydrogénation catalytique de la bromhydrine styrénique (XV *a*) donne une bromhydrine saturée (XVI *a*) identique à la suivante. Le phénéthyl-malonate d'éthyle est réduit par H. L. A. en diol correspondant F 60°. Ce diol a été ensuite transformé par la méthode

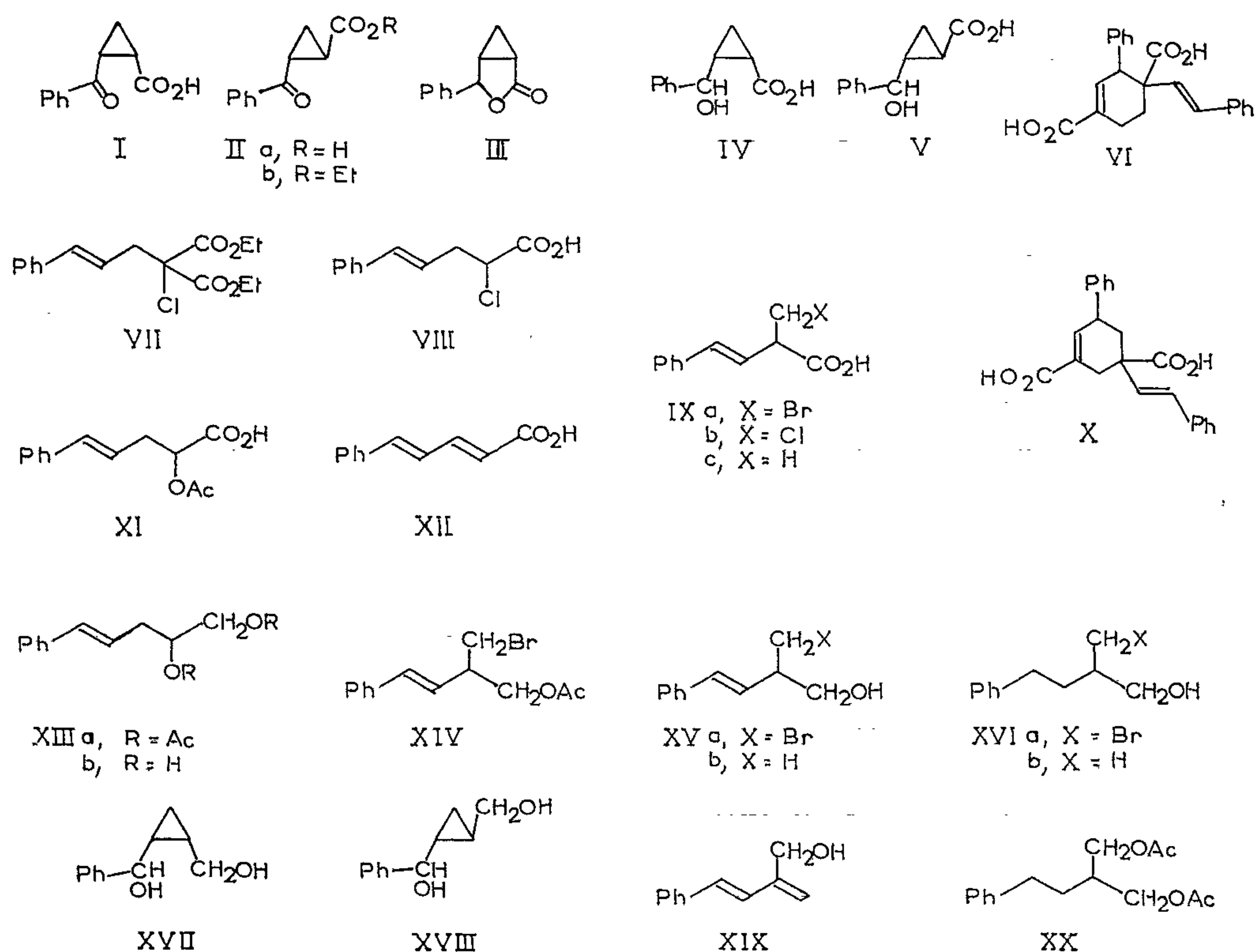


Fig. 1 à 20.

de S. Searles et coll. [9] en bromhydrine (XVI *a*), $É_{0,02}$ 102°, n_D^{21} 1,5522. Cette dernière est hydrogénolysée par H. L. A. en un alcool identique à celui (XVI *b*) qui a été décrit plus haut. La bromhydrine styrénique (XV *a*) est transformée par la potasse en alcool diénique (XIX), F 74°, dont la structure est vérifiée par hydrogénation en alcool (XVI *b*).

La bromhydrine styrénique (XV *a*) est acétylée en bromoacétate (XIV). Mais elle et son acétate (XIV) sont solvolysés par l'acétate de potassium dans l'acide acétique en diacétate linéaire (XIII *a*), $É_{0,02}$ 107°; n_D^{27} 1,5255. Par hydrolyse à l'aide de H. L. A., on obtient le diol linéaire (XIII *b*), F 74°, dont le squelette a été établi par comparaison de son produit d'hydrogénation catalytique avec un échantillon authentique préparé par réduction de l'acide oxo-2 phényl-5 pentanoïque [10]. D'autre part, nous avons observé que les diols cyclopropaniques (XVII) et (XVIII) traités par le

mélange d'acides acétique et sulfurique, conduisaient au diacétate linéaire (XIII *a*) et qu'un chauffage dans l'acide sulfurique dilué donnait directement le diol linéaire (XIII *b*).

Il semble donc que le cycle s'ouvre de façons différentes suivant les conditions expérimentales. Un tel phénomène n'est pas inhabituel et un cas analogue a déjà été rencontré au Laboratoire ([8]).

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) H. M. Walborsky et J. F. Pendleton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1405; M. Julia, S. Julia et J. Amaudric du Chaffaut, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1735; M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1246; M. Julia et M. Baillargé, *ibid.*, 249, 1959, p. 2793.

([2]) C. F. H. Allen et Boyer, *Canad. J. Res.*, 9, 1933, p. 159.

([3]) Que nous avons obtenu aussi par décarboxylation du diacide benzoyl-2 cyclopropane dicarboxylique-1.1 (C. F. H. Allen et H. W. J. Cressman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2953). Pendant la réalisation de ce travail, G. Maier (*Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 920) a signalé aussi la préparation du céto-acide *cis* (I).

([4]) Tous les composés signalés ont des données analytiques et spectrales (ultraviolet et infrarouge) conformes à leurs structures.

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 867.

([6]) N. N. Gerber, *ibid.*, 82, 1960, p. 5217.

([7]) R. A. Darby et R. E. Lutz, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1353.

([8]) S. Julia, M. Julia et C. Huynh, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 84 et 174.

([9]) S. Searles, R. G. Nickerson et W. K. Witsiepe, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1839.

([10]) L. F. Fieser et H. L. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2319.

(École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur la stratigraphie et la structure du Mésozoïque situé entre Estagel et Perpignan (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Michel Durand Delga**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le Paléozoïque du massif ancien de l'Agly supporte à sa terminaison orientale une couverture de terrains secondaires, principalement calcaires, dont la structure est due à la superposition de trois phases tectoniques post-albiennes : décollement de la couverture, puis naissance de plis Est-Ouest, enfin poussée du Nord-Est au Sud-Ouest.

Les collines de Calce émergent de la plaine du Roussillon entre la vallée de la Têt, au Sud, et le cours inférieur de l'Agly, au Nord. Ch. Depéret est le seul auteur ayant étudié cette zone ([1]), à l'occasion de la cartographie de la feuille au 80 000e de Perpignan (1907). La révision de cette carte m'a amené à parcourir ce secteur en 1963 et 1964.

1. *Au point de vue stratigraphique*, un certain nombre de données nouvelles sont apparues. Le substratum paléozoïque est constitué d'une puissante série schisto-gréseuse, localement surmontée par des calcaires et dolomies du Gothlando-Dévonien (et non liasiques), ainsi que P. Cavet, D. Bureau et moi avons pu nous en assurer lors d'une course commune : arête de la cote 195, 2 km au Sud-Est d'Estagel, où P. Cavet avait déjà noté la présence d'Orthocères; synclinal de la cote 240 (Mas Baille); col à l'Est du Mas de la Dona.

Du Primaire plus récent affleure à l'Ouest de Baixas. Le ravin au pied sud-ouest de la cote 154 en donne une excellente coupe, sur laquelle A. Ovtracht m'avait guidé en 1959. A la base, *des schistes fissiles gris violacé* affleurent sur quelque 30 m d'épaisseur, considérés par L. Barrabé fort justement, comme du Carbonifère supérieur. Plus haut vient, en apparente concordance, *une série (environ 40 m) typiquement permienne :* conglomérats massifs (2 à 10 m) d'aspect Verrucano, puis pélites lie-de-vin, plus ou moins grossières, admettant un lit d'une roche éruptive blanche, à caractère de rhyolite, à laquelle je rapporte les paquets de « microgranulite », notés à tort par Depéret comme « perçant les schistes ordoviciens » plus à l'Ouest.

Les pélites permiennes sont surmontées en apparente concordance, par 2 m de grès gris blanchâtre, alternant avec des conglomérats polygéniques à passées rouge violacé : *base du Trias* (?). La série est interrompue à ce niveau par une surface de décollement. C'est seulement à la limite sud-ouest des collines de Calce, autour du Mas de las Fonts, qu'existent quelques lambeaux de Trias supérieur (marnes jaunâtres et violacées, à cargneules et quartz bipyramidés).

La série liasique débute par des pélites et marnes schisteuses bleutées ou violacées et par des calcaires en plaquettes, roses ou jaunâtres. Ce *Rhétien* (?), visible à 2 km à l'Ouest et au Sud-Ouest de Calce, s'intercale

entre le Paléozoïque et la *série calcaro-dolomitique du Lias inférieur*, offrant les mêmes faciès que dans les Corbières : calcaires dolomitiques; calcaires gris et roses en dalles, parfois à lits siliceux; calcaires finement gréseux, couronnés par des calcaires roux à Bélemnites.

Le Lias moyen-supérieur présente deux faciès différents. Au Sud-Est d'Estagel il est fait de marnes et marno-calcaires noirs, comme dans les Corbières ou dans le chaînon de Galamus. Dans la zone de Calce et plus au Sud, il s'agit au contraire de schistes très fissiles, plus ou moins calcareux, de couleurs variées (gris, bleuté, violacé, rose) : des passées calcaires s'y intercalent vers la base, l'une d'entre elles occasionnant vers le tiers inférieur une petite barre. Le Lias à « faciès de Calce » a livré ([1]), en plusieurs points, une riche faune toarcienne (*Hildoceras bifrons*, *Dactylioceras*, etc.). Ce Lias à faciès de Calce est à 100 ou 200 m à peine au Sud du Lias noir à faciès normal. Comme la même masse calcaire du Lias inférieur forme le substratum normal des deux séries, et que le même Dogger les surmonte, il s'agit d'un passage latéral extrêmement rapide, suivant une ligne approximativement Est-Ouest.

Le Dogger, le Malm et le Crétacé inférieur, relevés à la verticale, affleurent bien entre Calce et la vallée de l'Agly. *Le Dogger* est sous forme de dolomies noires. Plus haut, des calcaires alternant avec des dolomies doivent représenter surtout *le Malm* : des formations analogues déterminent les petits causses au Sud de Calce et au Sud-Est du Mas de las Fonts.

Au-dessus du Jurassique, viennent, au Nord de Calce, des calcaires en bancs séparés par des lits plus marneux (*Néocomien-Barrémien* ?), puis une barre de calcaires blancs à *Toucasia* (Aptien) et les *marnes et marno-calcaires noirs de l'Aptien supérieur et de l'Albien*, qui occupent l'axe du synclinal du bas-Agly.

Il existe enfin, dans le chaînon calcaire entre Estagel et Baixas, *des brèches calcaires polygéniques*, à ciment compact, souvent ferrugineux signalés par Depéret (1905). En fait, il s'agit du remplissage d'anciennes cavités karstiques, creusées dans les roches carbonatées du Dogger, du Malm et du Crétacé inférieur. Ceci est évident dans le cas des « filons » verticaux de brèches coupant obliquement les strates au Sud-Ouest de Cases-de-Pène. Je partage l'opinion de M. Mattauer et F. Proust (1962) qui y voient une formation post-albienne, affectée par la tectonique, et non pas une « brèche-limite », marquant la transgression de l'Aptien sur le Jurassique moyen (Depéret, 1905).

2. *Au point de vue structural*, le massif de Calce montre trois parties : *a.* au Nord, des couches verticales (Albien à Lias), formant le flanc méridional du synclinal du bas-Agly; *b.* la zone de Calce à petits plis Est-Ouest dans le Jurassique; *c.* au Sud, des affleurements anarchiques de Jurassique, dont n'importe quel terme peut reposer directement sur le substratum paléozoïque.

Ce dernier dispositif, fut d'abord interprété par Depéret comme traduisant la transgression progressive des divers termes du Lias sur une zone primaire émergée, puis, par le même auteur dans la légende de la feuille de Perpignan, comme dû au charriage du Lias du massif de Calce sur les schistes ordoviciens, « les différents termes du Lias se présentant, en effet, en contact anormal et irrégulier avec ces schistes ».

Cette seconde interprétation est la bonne. *Un décollement généralisé s'observe sous la série secondaire*, facilité par le Keuper plastique à sa base. Le rabotage basal est souvent très net; ainsi dans la colline située à 2 km au Sud-Ouest de Baixas, les couches jurassiques, inclinées de 10-20° vers l'Est, reposent sur le Primaire selon une surface horizontale. Les marnes du Lias supérieur constituent un niveau de décollement supplémentaire, avec un extraordinaire laminage dont témoignent (Depéret, 1903) les Ammonites et les Bélemnites, aplatées et étirées. Parfois les minéraux phylliteux ont recristallisé sous cette même influence. Il n'y a guère d'indications pour juger sainement, ni du sens (du Sud-Est au Nord-Ouest ?), ni de la grandeur du déplacement de la couverture secondaire par rapport au Paléozoïque. Le phénomène n'est cependant pas local : il s'observe tout au long du contact Primaire-Secondaire, qu'on peut suivre du Sud-Est au Nord-Ouest, depuis les alluvions de la Têt jusqu'à la sortie Sud d'Estagel. Ainsi le Mésozoïque est décollé de son substratum jusqu'au voisinage de l'axe du synclinal du bas-Agly et donc probablement sous ce dernier.

La fin du ploiement des puissantes assises jurassiques et crétacées remplissant ce synclinal est cependant postérieure au décollement de la couverture ci-dessus indiqué. Au Sud, en effet, le contact entre le Secondaire décollé et le Paléozoïque est à peu près horizontal; en allant vers le Nord, près d'Estagel, au niveau de l'arête entre les cotes 195 et 344, cette surface devient brusquement verticale. La couverture est de la sorte ancrée dans le socle. Ce pli en genou marque la limite méridionale du synclinal du bas-Agly : il se poursuit vers l'Est, à peu près sur le parallèle de Calce, où la série secondaire tout entière est amenée à la verticale. Cette *poussée relative du Sud vers le Nord*, à laquelle on peut aussi attribuer le développement des plis Est-Ouest visibles au voisinage de Calce, correspond donc à une deuxième phase tectonique.

Les alignements structuraux Est-Ouest ainsi réalisés sont à leur tour déformés par *un troisième jeu structural, montrant une poussée relative du Nord-Est vers le Sud-Ouest*, qu'on n'avait pas jusqu'à maintenant reconnue. Le cas le plus remarquable est celui des petits anticlinaux à noyau de Lias et enveloppe de Dogger-Malm, longs de moins de 1 km, orientés Nord-Ouest - Sud-Est, et qui, à mi-chemin d'Estagel et de Calce, sont nettement déversés vers le Sud-Ouest. Ils accusent un rejeu des plis orientés Est-Ouest, déjetés vers le Nord, de la phase précédente, rejeu auquel les petits écaillages qui amènent le coincement de Keuper et de

Jurassique au sein du Paléozoïque, autour du Mas de las Fonts ainsi qu'à l'Ouest de Baixas, peuvent être attribués. La superposition de poussées Nord-Est - Sud-Ouest à des poussées Sud-Nord peut aussi expliquer que le Lias inférieur du petit anticlinal de Calce soit localement déversé vers le Nord et vers le Sud sur son enveloppe marneuse de Lias supérieur. Des phénomènes analogues affectent les petits plis courts visibles à 1 km au Sud-Est d'Estagel.

Rappelons enfin que le synclinal du bas-Agly, surtout sur son flanc sud, porte les stigmates du *métamorphisme pyrénéen* (Depéret, 1905), particulièrement apparents dans les niveaux marneux. En compagnie de D. Bureau, j'ai observé, à 1,3 km au Sud-Est d'Estagel, près de la limite du Toarcien et du Dogger, des horizons transformés en totalité en un agrégat de scapolites et d'amphiboles et injectés de quartz filonien. Ces transformations ne paraissent pas affecter la zone située au Sud du genou du Paléozoïque limitant le synclinal du bas-Agly; la localisation de la « bouffée métamorphique » a donc un net lien de position avec ce genou, qui pourrait correspondre à un accident profond, limitant au Nord l'extrémité orientale du massif ancien de l'Agly. Toutefois si le Secondaire de la zone au Sud de Calce est souvent marmorisé, ceci peut être attribué au laminage de ces assises, lié lui-même à la phase de décollement de la couverture.

Si la succession relative des trois phases tectoniques ayant affecté la région d'Estagel paraît claire, il est cependant impossible de préciser à quel moment précis chacune d'elles s'est produite. Seul est assuré leur âge post-albien. On peut cependant proposer d'attribuer les menus écaillages et failles inverses qui affectent les brèches calcaires, dont l'âge est encore inconnu, à l'action de la dernière phase, très probablement tertiaire. Nous soulignerons ailleurs les caractères bien particuliers de cette poussée tectonique orientée du Nord-Est vers le Sud-Ouest, en nette oblique par rapport aux directions structurales pyrénéennes.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Ch. Depéret, *C. R. Coll. Serv. Carte géol. Fr.*, camp. 1902, XIII, n° 91, 1903, p. 115-116; camp. 1904, XVI, n° 105, 1905, p. 94-97; camp. 1905, XVI, n° 110, 1906, p. 120-125; *Bull. Soc. agric. scient. litt. Pyrénées orientales*, 44, 1903, 18 pages, 1 figure, 1 planche photographyque.

(Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne.)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte du Norien fossilifère dans le domaine briançonnais ligure (Unité du Monte Gallero, Alpes maritimes italiennes).* Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch** et Mlle **Joséphine Galli**, présentée par M. Jean Orcel.

La recherche du Norien dans le Trias calcaire du domaine briançonnais ligure, a toujours été un problème important. Le Norien fossilifère bien daté par des espèces caractéristiques, n'a été signalé que sur sa marge padane, dans la région de Cuneo (R. Malaroda, 1957; J. P. Bloch et A. Michard, 1962). Il caractérise là, un Trias associé aux Schistes lustrés, mais aucun fossile Norien n'a été décrit dans le Trias calcaire, de domaine plus méridional, sur les séries permo-carbonifères. S. Conti (1951) avait même souligné que l'absence de Norien était probablement un caractère général à toutes les Alpes ligures.

Une récente course commune dans le Trias du Monte Arena au Sud-Ouest de Zuccarello (tavoletta au 1/25 000 de Zuccarello) nous a fourni après de longues recherches une maigre faune permettant d'attribuer à ce Trias un âge Norien.

Cadre géologique. — Le Trias du Monte Arena repose en série renversée sur le Rhétien fossilifère, bien caractérisé par ses lumachelles et ses bancs de dolomie jaune olivâtre surmontant lui-même (géométriquement) un Lias calcaire à bandes siliceuses. Une faille de direction approximativement Nord-Sud décale cet ensemble par rapport à la série elle-même inverse du Lias-Rhétien-Trias, qui domine, au Nord-Ouest, Martinetto. Ce Lias passe latéralement au Lias bréchique de l'Unité du Monte Gallero, comme l'un d'entre nous (J.-P. B.) l'a montré dans la vallée du Rio Pennavaira au voisinage de la Fontana calda; il se poursuit jusqu'au sommet du Monte Gallero toujours en série inverse.

Le Trias. — Il est uniquement dolomitique et constitué de gros bancs d'une dolomie gris clair à patine blanche et à grain fin; il est recouvert d'un maquis assez dense et de forêt de reboisement. Nous avons profité d'affleurements frais dégagés lors de l'entaille d'une nouvelle route forestière. Les blocs fossilifères se situent à environ 5 m du Rhétien auquel le Trias passe en continuité. L'épaisseur de ce faciès du Trias est difficile à apprécier car la série est renversée et constitue les sommets, il est donc vraisemblable que le Trias y est toujours incomplet. Au Monte Arena où il est le plus épais, sa puissance est approximativement de 200 m; on doit noter que cette épaisseur est inférieure à celle du Norien décrit dans les Alpes cottiennes (A. Michard, 1961).

La faune. — Elle est constituée uniquement de Gastéropodes, dont on aperçoit de rares sections, difficiles à discerner à la surface des échantillons et que nous avons dû extraire par attaque ménagée à l'acide acétique.

On peut y reconnaître à côté de petits gastéropodes trochoïdes de taille millimétrique, de galbe comparable à des Chemnitzies ou des Loxenema, quelques bons exemplaires de Worthenia que nous identifions à *W. contabulata* (auct.).

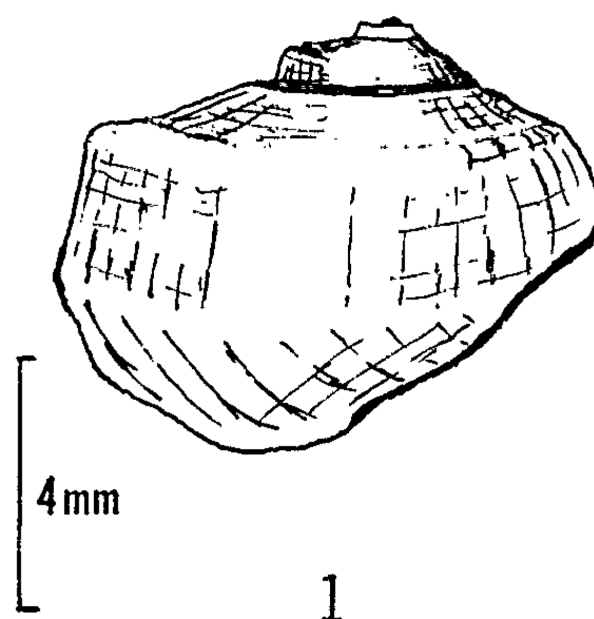


Fig. 1. — *W. contabulata* : exemplaire A. Face dorsale. On remarque les deux carènes bien visibles sur le dernier tour.

Description des exemplaires de Worthenia contabulata. — Pour la synonymie on peut consulter R. Malaroda (1957, p. 83).

Nous avons étudié quatre individus :

Exemplaire A : Hauteur, 7 mm; diamètre, 9 mm; hauteur du dernier tour, 6 mm.

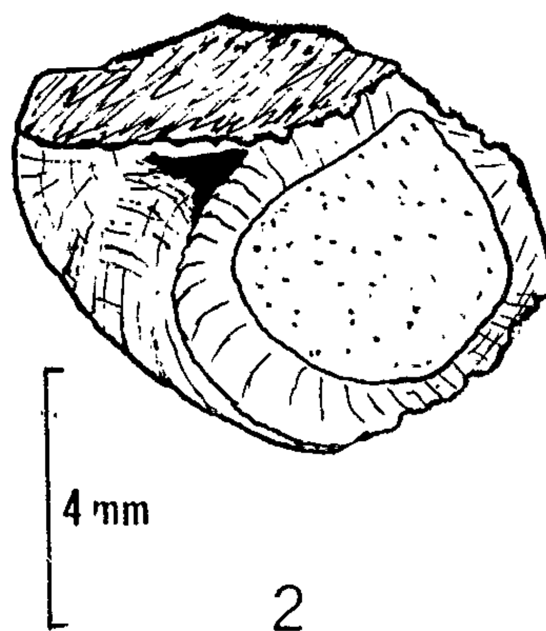


Fig. 2. — *W. contabulata* : exemplaire A. Face aperturale. L'ombilic bien marqué n'est pas encore obturé par le bourrelet qui se dessine sur le bord du péristome.

Exemplaire B : Hauteur, 11 mm; diamètre, 14 mm; hauteur du dernier tour, 9 mm.

Exemplaire C : Individu incomplètement dégagé. Hauteur, 14 mm (?); diamètre, 15 mm.

Exemplaire D : Individu incomplet. Hauteur, 18 mm; diamètre, 16 mm; hauteur du dernier tour, 12 mm.

Ces dimensions traduisent bien l'allure comparable des trois premiers individus (A, B, C) qui sont caractérisés par une spire très plate surmontant le dernier tour. Par contre l'individu D montre une spire initiale encore plate mais un avant-dernier tour déjà très élevé de profil rectangulaire; il s'agit d'une forme dont l'attribution à *W. contabulata* est plus douteuse.

La carène apicale est très bien marquée chez tous les individus, tandis que la carène buccale est plus discrète.

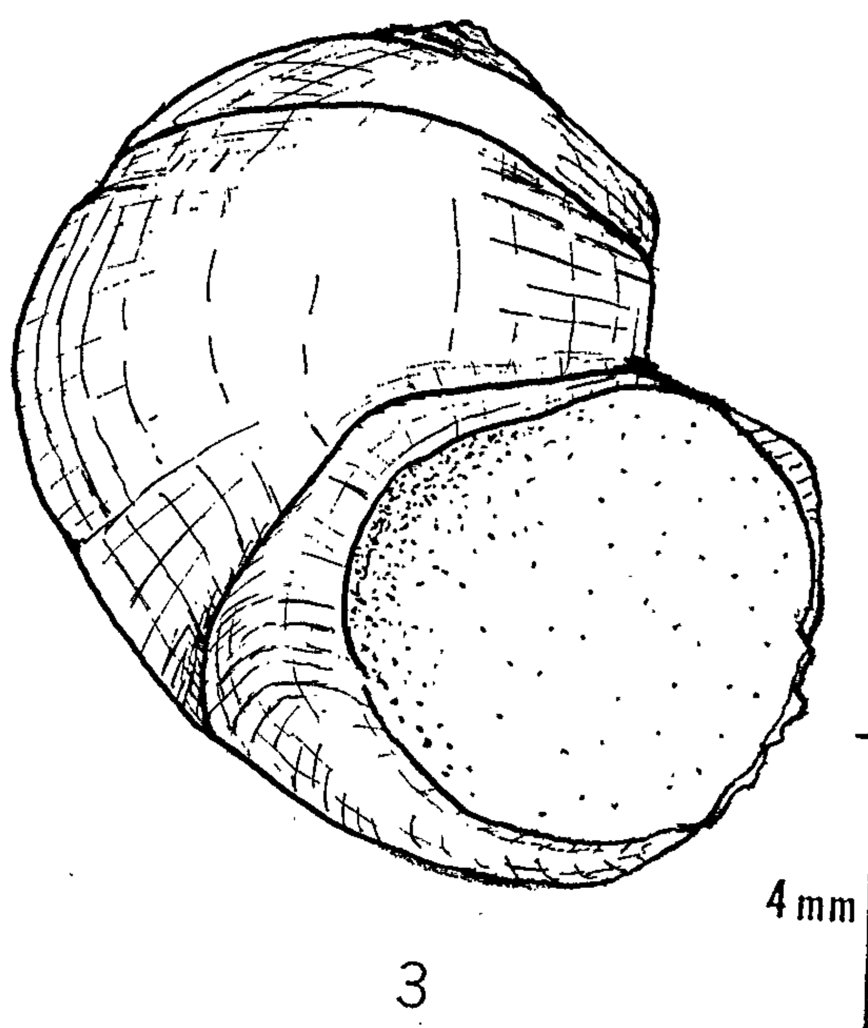


Fig. 3. — Exemplaire B. Face aperturale.
L'ombilic est complètement oblitéré par un ourlet du péristome.

La partie supérieure du dernier tour forme un large plateau légèrement déversé vers l'extérieur. Le profil de ce dernier tour est légèrement concave dans la partie comprise entre les carènes, cependant que chez l'individu D, comme nous l'avons signalé, l'avant-dernier tour forme une muraille plane et élevée au-dessus du dernier tour. Aucune ornementation ne décore les coquilles, mais les stries d'accroissement sont bien visibles.

R. Malaroda avait noté chez les formes récoltées près de Borgo S. Dalmazzo un ombilic assez profond mais il se posait le problème de savoir si ce caractère se conserve chez les individus adultes. Le plus petit de nos individus (A) présente un ombilic profond bien net, alors que l'individu B de plus grande taille n'en montre pas. Ceci répondrait à la question posée par R. Malaroda. On peut remarquer en outre que cette oblitération de l'ombilic, chez les formes âgées, résulte de l'élargissement de l'ourlet, très marqué, qui orne le bord columellaire du péristome.

La présence de *W. contabulata* date sans conteste du Norien les dolomies du Monte Arena.

Conclusion. — La découverte d'un Norien caractérisé paléontologiquement est importante. On sait que le Norien est inconnu dans le Briançonnais classique; il n'existe que dans les zones piémontaises ou dans les parties tout à fait internes de la Vanoise et du Briançonnais (Trias du Cuneese, *cf.* J.-P. Bloch et A. Michard, 1962). Dans les unités subbriançonnaises le Norien est à l'état de Keuper continental.

A ne considérer que le seul Lias, il aurait pu être tentant de voir dans la série du Monte Gallero, une unité subbriançonnaise apparaissant en festons au front du domaine briançonnais ligure. L'un de nous (J.-P. B.) avait éliminé cette hypothèse et récemment proposé celle d'une origine « ultra » c'est-à-dire « prépiémontaise » pour ce Lias en considérant l'aspect renversé et charrié de toute cette unité. La découverte du Norien fossilifère confirme de façon définitive cette hypothèse. Elle permet, aussi, d'établir une distinction fondamentale entre la série du Monte Gallero et celles des chaînons calcaires triasiques du pays briançonnais.

Ajoutons de plus, que le Rhétien, par ses bancs de dolomie olivâtre séparant des niveaux calcaires fréquemment lumachelliques et par ses schistes noirs est tout à fait comparable à celui que M. Lemoine a décrit dans la zone du Gondran (Prépiémontais). Une comparaison analogue peut être faite (communication orale de A. Michard) avec le Rhétien décrit par S. Sturani en haute vallée du Valgrana (vallon de Narbonna) et permet, de la même façon, d'envisager, pour cet ensemble du Monte Gallero, une origine interne au briançonnais.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) J.-P. Bloch, *C. R. Som. géol. Fr.*, n° 5, 1960.
(2) J.-P. Bloch et A. Michard, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1962.
(3) M. Lemoine, *Bull. Carte géol. Fr.*, 52, n° 241, 1954.
(4) R. Malaroda, *Mem. Ist. di Geologia e Min. dell. Univ. di Padova*, 20, 1957.
(5) C. Sturani, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, fasc. III, 1961.
(6) S. Conti, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 70, 1951.

GÉOLOGIE. — *Sur un faisceau d'accidents transversaux aux zones briançonnaise et piémontaise à la latitude de Briançon.* Note (*) de M. **Marcel Lemoine**, transmise par M. Léon Moret.

Mise en évidence d'un alignement de failles transversales, dessinant une large courbe longue de plus de 40 km, à travers la zone briançonnaise et celle des Schistes lustrés, flanqué au Nord par trois failles satellites déterminant des panneaux effondrés. Ces accidents sont antérieurs aux derniers mouvements tangentiels alpins, et sont probablement la réplique de vieilles structures Est-Ouest qui ont dans une certaine mesure perturbé la paléogéographie briançonnaise au mésozoïque.

Sur la transversale de Briançon, la disposition des principales unités tectoniques des Alpes franco-italiennes suit un tracé approximativement Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est, qui correspond également à la direction des principaux accidents longitudinaux alpins (fronts des chevauchements et des rétrocharriages, anticlinaux de nappes, etc.). Mais il existe également un certain nombre d'accidents transversaux, généralement des failles, qui se superposent aux structures longitudinales.

Parmi ces accidents transversaux, dirigés en gros Est-Ouest, certains sont nettement post-tectoniques, mais les failles transversales dont il va être question dans cette Note ont une signification tectonique différente : il s'agit en effet d'accidents antérieurs à la phase alpine, ou tout au moins antérieurs aux derniers accidents tangentiels alpins.

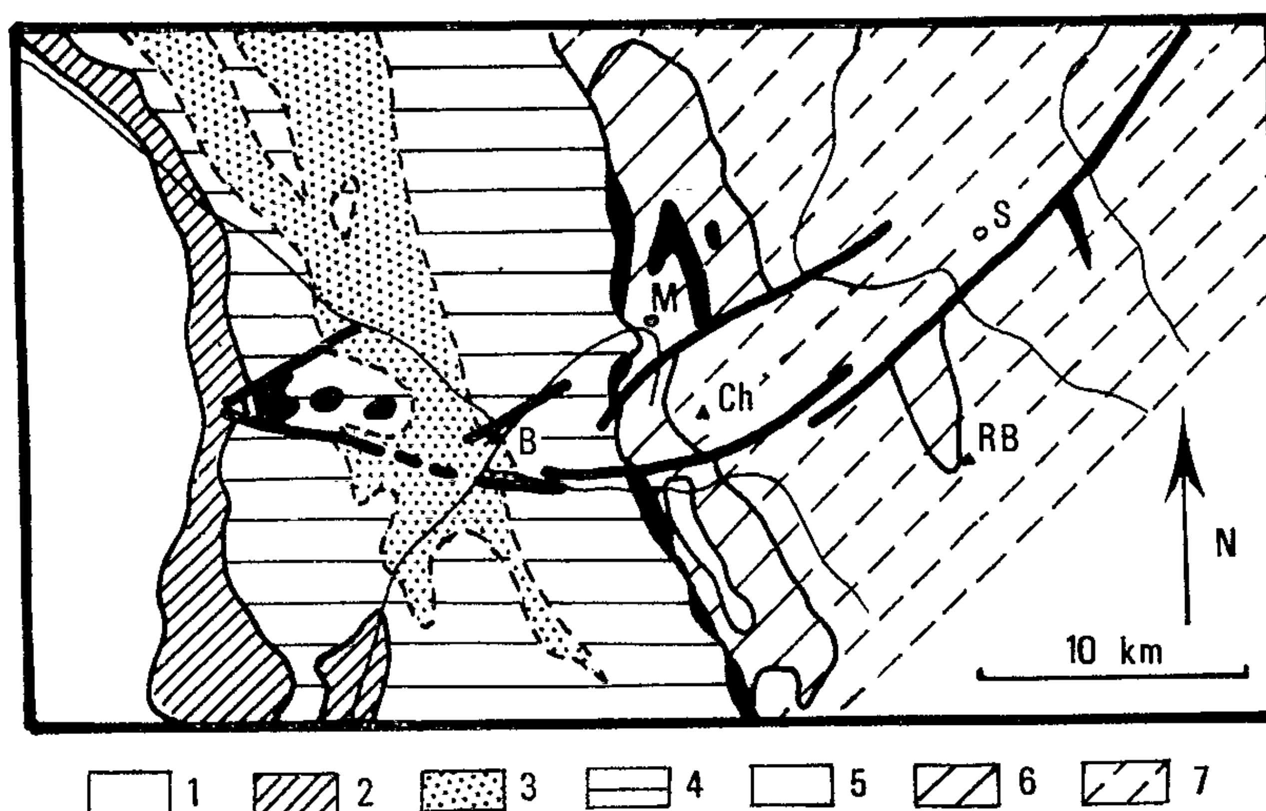
Des accidents de ce type ont été décrits pour la première fois dans la zone briançonnaise par B. Tissot ([1]) et par J. Debelmas et M. Gidon ([2]).

Un système d'accidents de ce type existe sur la transversale de Briançon. Il s'agit d'une grande faille (plus précisément, d'une succession de failles plus ou moins alignées et se relayant) dont le tracé en plan dessine une large courbe (*fig.* 1), flanquée au Nord par trois failles satellites, déterminant une série de panneaux effondrés, dont le plus remarquable est le graben dans lequel sont conservées les klippes de la « quatrième écaille » près Briançon (Eychauda, Serre-Chevalier, Prorel).

L'alignement principal, au tracé curviligne, se suit sur plus de 40 km, depuis le bord oriental du massif cristallin du Pelvoux, à l'Ouest, jusqu'au-delà de Sestrières, non loin du massif Dora Maïra, à l'Est.

A l'Ouest, on commence à le repérer sur le terrain entre le vallon de Chambran et le col de la Pisse, où il sépare le massif de l'Eychauda au Nord (4e écaille, compartiment abaissé) de celui de la Condamine au Sud. De là, il descend vers le Sud-Est dans le vallon des Combes, séparant ainsi deux panneaux dans lesquels les structures des 2e et 3e écailles briançonnaises ne sont pas superposables. Au-delà des Combes, l'accident ne peut être suivi à travers la grande masse du Houiller briançonnais, mais il doit très probablement le traverser, en passant peu au Sud de Briançon, car on retrouve, près du Pont Baldy sur la Cerveyrette, un accident transversal qui décale de plus de 1 km la limite orientale du Houiller brian-

çonnais; au Nord, ce Houiller, très laminé, est directement en contact anormal avec du Jurassique ou du Crétacé, tandis qu'au Sud de l'accident, on retrouve, au contact du Houiller, une série normale (Verrucano, quartzites werféniens, calcaires et dolomies triasiques, etc.). Plus à l'Est, on peut suivre la zone faillée, en rive gauche puis en rive droite de la Cerveyrette, d'abord au travers des structures déversées vers l'Est du Briançonnais interne, puis au travers des unités « prépiémontaises », qui ont des structures très différentes au Nord et au Sud de la faille : au Nord, le massif du Gondran a gardé un pendage régulier à l'Est, sans trace de renversement ni de rétrocharriage, tandis qu'au Sud, la chaîne



Esquisse tectonique schématique sur la transversale de Briançon.

1, zone externe; 2, zone subbriançonnaise; 3, Houiller briançonnais; 4, zone briançonnaise (série post-Carbonifère); 5, zone d'Acceglio, écailles intermédiaires, 4e écaille; 6, zone du Gondran (« prépiémontaise »); 7, Schistes lustrés à Ophiolites.

B, Briançon; Ch, Chenaillet; M, Montgenèvre; R. B., Roc del Boucher; S, Sestrières.

de Rochebrune montre un important rétrocharriage vers l'Est sur les Schistes lustrés qui réapparaissent dans la fenêtre de Cervières. Plus loin à l'Est, le même accident semble limiter au Sud le massif ophiolitique du Chenaillet. Au-delà, une nouvelle faille, parallèle mais un peu décalée vers le Sud-Est, prend le relais. Bien visible sur la carte géologique italienne au 1/100 000 (n° 66, Cesana Torinese), prenant une direction franchement Sud-Ouest - Nord-Est, elle tronque au Nord-Ouest l'anticlinal de Trias et Rhétien du Roc del Boucher, puis les écailles du Monte Banchetta. Sur ce trajet au travers du pays des Schistes lustrés, notre faille sépare deux ensembles bien différents : un panneau Nord-Ouest, vraisemblablement effondré, où règnent des Schistes lustrés absolument dépourvus d'ophiolites, et un panneau Sud-Est, où les Schistes lustrés, particulièrement riches en ophiolites (caractère habituel de la partie inférieure du complexe charrié des Schistes lustrés [(3), (4)], laissent percer, en « fenêtre », l'anti-

clinal du Roc del Boucher et les écailles du Monte Banchetta. A la lecture des cartes géologiques, il semble qu'on puisse suivre l'accident assez loin vers le Nord-Est, parallèlement au val Chisone, séparant toujours des Schistes lustrés à Ophiolites au Sud-Est (mont Albergian) de Schistes lustrés sans Ophiolites au Nord-Ouest.

Trois failles satellites, orientées en gros Nord-Est - Sud-Ouest, se placent au Nord de l'accident majeur. L'une, peu au Sud du col de Montgenèvre, limite au Nord le massif Ophiolitique du Chenaillet (5) (qui se trouve ainsi compris entre deux failles parallèles) et l'unité prépiémontaise du Gondran (au Nord, la structure des éléments prépiémontais change à nouveau brusquement, avec nette tendance au déversement vers l'Est et au rétrocharriage). La deuxième faille passe par Briançon; au Nord de celle-ci on voit brusquement une série normale, sans laminages, de Verrucano et Trias, s'intercaler entre Houiller et Jurassique-Crétacé. La troisième est celle du col de Méa, qui limite au Nord le « graben » de la quatrième écaille.

La description qui précède montre bien que ces accidents sont au moins antérieurs aux derniers mouvements tectoniques, ceux qui ont donné naissance aux rétrocharriages. Mais l'accident principal semble même être nettement plus ancien, car son trajet paraît coïncider avec une limite paléogéographique dans certaines unités briançonnaises. Considérons, par exemple, la « troisième écaille » des montagnes entre Briançon et Vallouise : au Sud du col de la Pisse, où passe notre faille, cette unité possède un Trias moyen puissant (500 à 600 m) suivi du Dogger, de Malm relativement épais, de calcschistes planctoniques épais et débutant dans le Crétacé supérieur pour se poursuivre dans le Paléocène; au Nord de ce col, brusquement, la même unité (qui forme alors le soubassement tectonique de la « quatrième écaille ») possède un Trias moyen très réduit (100 à 200 m) pas de Dogger, un Malm très mince ou inexistant, des calcschistes planctoniques très réduits, débutant souvent au Paléocène seulement (ainsi, l'actuel « graben » aurait plutôt joué en « horst » du Jurassique à l'Éocène). Des phénomènes analogues s'observent, de part et d'autre de la faille, dans le Briançonnais interne. Quoiqu'il en soit, il est intéressant de trouver ici, dans les zones internes, la trace d'un canevas paléogéographique Est-Ouest comme celui qu'on connaît dans les chaînes subalpines, venant se superposer au canevas paléogéographique longitudinal (Nord-Sud) de la zone briançonnaise.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) B. Tissot, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Grenoble*, 32, 1955, p. 111-193.

(2) J. Debelmas et M. Gidon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 641-650.

(3) M. Lemoine et A. Michard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4050.

(4) M. Lemoine, *Geol. Rundschau*, 53, no 1, 1963, p. 113-132.

(5) Cette faille met ainsi en contact, sur une certaine longueur, les dolomies triasiques du massif du Chaberton, et les ophiolites (serpentines, gabbros, pillow-lavas) du Chenaillet, contact qui a été curieusement interprété par S. Conti (*Bull. Serv. Geol. ital.*, 77, 1955, p. 284, 1er paragraphe) comme un contact métamorphique des ophiolites intrusives dans les dolomies.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE. — *De quelques points les plus favorables à la recherche et à la mise en réserve souterraine des hydrocarbures dans la partie lorraine du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Pierre-L. Maubeuge**, transmise par M. Maurice Collignon.

L'auteur insiste sur l'existence en Lorraine de structures à objectifs pétroliers valables. Certaines, qui ont livré des indices, sont à reprendre pour une exploration sur des données nouvelles; d'autres sont restées constamment en dehors de permis pétroliers; il y a aussi celles qui n'ont jamais été forées dans les permis accordés. Ces structures sont plus nombreuses et plus importantes que celles décelables avec peine par la géophysique dans les parties centrales du bassin de Paris; c'est même dans ces régions que se posent les seuls problèmes du Trias, avec, de plus, un puissant magasin dolomitique jamais exploré. Ces structures peuvent présenter un intérêt pour l'accumulation souterraine du gaz.

On sait que la recherche des hydrocarbures, en France, est étroitement tributaire des sujétions suivantes : Il n'existe pas de prospecteurs indépendants au sens connu aux États-Unis d'Amérique, et très peu de groupes indépendants effectuent des prospections. D'autre part, le Gouvernement a un droit sans appel pour accorder des permis de recherches, ou les limiter à certains secteurs seuls. Pour les sociétés effectuant des travaux de quelque importance, les interconnections entre les groupes industriels et la nécessité de soutenir le secteur géophysique, conduisent en outre à un emploi systématique des levers utilisant cette méthode.

Il n'est dès lors plus étonnant de voir énoncer l'existence de problèmes pétroliers précis, à objectifs pourtant scientifiquement déterminés, n'ayant pourtant donné lieu à aucune suite, malgré des rapports détaillés, dans l'exploration pétrolière du bassin sédimentaire en cause.

Il peut être intéressant de poser et justifier quelques problèmes au moment où l'exploration du bassin de Paris s'est concentrée dans ses parties centrales; l'avenir risque de montrer que les raisonnements géologiques avaient réellement défini des objectifs valables dans la partie dédaignée. Ceci d'autant plus que la recherche des structures sous les terrains anté-tertiaires, uniquement par la géophysique, a révélé quelques inconvénients : d'abord les difficultés liées à la connaissance des lois réelles des vitesses en sismique; puis, la nature même de la tectonique, à savoir le peu de fréquence du développement superficiel des structures décelées et leurs fermetures généralement faibles contrairement à celles des parties marginales du bassin.

Il se trouve qu'il existe en Lorraine des structures pétrolières jamais explorées, ou à reprendre en détail par des travaux complémentaires; or, on est là dans une région hautement industrialisée et peuplée, et des problèmes de mise en réserve de gaz dans des réservoirs souterrains, risquent tôt ou tard d'y conduire à des forages profonds. Certaines de ces structures, assez heureusement placées, paraissent ne pas avoir retenu l'attention pour ces problèmes de mise en réserve.

Nullement exhaustif, le présent exposé tend seulement à souligner quelques points justifiant la conclusion suivante : il existe en Lorraine des structures pétrolières, basées sur la géologie classique, aussi intéressantes, sinon plus, par leurs développements, que celles décelées par la géophysique dans les parties centrales du bassin de Paris. Les objectifs pétroliers y sont valables et l'existence de magasins utilisables pour accumulation, justifie des travaux pour confirmation, en cas de besoin régional.

A une trentaine de kilomètres au Sud-Est de Nancy, la structure de Forcelles a été l'objet de travaux assez importants, il y a quelques années déjà, à la suite de mes rapports. Malgré la faible profondeur des magasins et la proximité des affleurements, c'est là, par les seules méthodes géologiques habituelles, à l'exclusion de la géophysique, que les problèmes pétroliers du Trias ont révélé leur intérêt industriel dans le bassin de Paris. L'importance des indices de pétrole décelés, même en aval-pendage, à l'Ouest, sur une distance de 2 km, implique des tonnages non négligeables dans le magasin des grès triasiques. Il est possible que des essais de production, avec les méthodes actuelles, auraient donné au moins de l'huile hydratée. Mais, d'après les documents rendus publics à ce jour ([1]), on constate une non-concordance entre les résultats géologiques de l'exploration pétrolière (courbes structurales) et les contours de la carte géologique. Il me paraît hautement probable, sur ces données, que la structure a une culmination qui n'a jamais été forée à son point le plus haut; d'après les conditions voisines des possibilités de production, trouvées aux sondages exécutés, il y a de hautes probabilités, si ce déplacement de la culmination réelle vers l'Est s'avère exister, pour qu'un sondage y débite du pétrole. Ceci, mis à part l'intérêt pratique du petit gisement en cause, ferait rebondir la question du problème du Trias dans le bassin de Paris.

Il paraît très tentant, dans une région où il n'y a pour ainsi dire pas d'exploration pétrolière valable [([2]), ([3])], en Lorraine septentrionale (vallée de la Moselle, secteur de Thionville), de forer une série de culminations alignées sur une douzaine de kilomètres *le long d'une faille directionnelle drainante*. L'une d'entre elles a une remarquable fermeture de l'ordre de 40 m; or, précisément à environ 170 m en contrebas, un forage a révélé en un puissant magasin dolomitique, de l'eau artésienne titrant 25 g de sels au litre, dont 14 g de ClNa. Sur des distances considérables, dans tout ce secteur, de nombreuses sources sont salées dans le Trias : or, l'hypothèse habituelle d'une salinisation par contamination des terrains salifères ne tient guère devant l'absence de dépôts connus de sel gemme; un magasin pétrolier en début de lessivage paraît tout autant, sinon plus vraisemblable ([4]).

De telles régions ont pourtant été constamment négligées par les permis pétroliers.

Entre Nancy et Pont-à-Mousson, on connaît un panneau monoclinal avec fermeture d'au moins 70 m, sur 1,5 km^2 minimum; tous les objectifs pétroliers prouvés dans le bassin de Paris (Rhétien, Trias, sans compter toit du Carbonifère), y sont valables. Une faille draine la structure certainement jusqu'au Primaire.

Au voisinage du bassin houiller, en bordure du Synclinal de Sarreguemines, un mouvement anticlinal avec fermeture d'au moins 20 m s'étend sur 4 et 2 km d'axes. L'exploration du Trias y est fondée, et même celle du toit du Primaire; ceci d'autant plus que la structure est drainée par une faille et que, à 4 km de là, le forage de Tenteling a révélé des indices d'huile lourde, sur une grande hauteur, dans le Houiller (ce sondage n'a été l'objet d'aucun essai pétrolier, et n'aurait probablement rien livré) ([5]).

On peut noter aussi que la multiplication des indices pétroliers (surtout du gaz) dans les grès triasiques, à la limite du Continent français (Champagne humide), liée au relèvement obligatoire des terrains anté-jurassiques, pose un important problème pétrolier toujours pas résolu. D'ailleurs, l'exploration stratigraphique en cours du Carbonifère, à grande profondeur, dans la Meuse aurait pu, en un autre point voisin, se combiner à une exploration d'un biseau stratigraphique pour valorisation d'indice; en effet, les indices d'huile, réels, qui semblent minimisés maintenant, obtenus à Royaumeix (près de Toul), au toit du Stéphanien, pouvaient conduire à chercher la fermeture de ce biseau. Elle est géométriquement déterminée dès maintenant, précisément dans un secteur faillé favorisant les migrations et piégeages, à tous les niveaux géologiques.

De plus, on notera que des travaux effectués pour des objectifs non pétroliers, ont ultérieurement confirmé, sur une structure pourtant forée à son toit présumé, près de

Nancy, sans indices notables, cette fois des traces très sensibles de pétrole. On est là en conditions tectoniques pas très claires, avec jeu de l'hydrodynamisme. Là encore, il s'agissait d'une structure forée sur mes indications, avec les seules données de la géologie de surface.

On peut donc penser qu'il existe des objectifs pétroliers négligés, pourtant parfaitement fondés, en Lorraine proprement dite. Cette région a été paradoxalement délaissée au profit de secteurs plus centraux, pour suivre des objectifs un peu trop rigidement déterminés, voire imposés. Or, il se trouve que les structures y sont nombreuses, et au moins aussi belles que celles explorées ailleurs, avec ou sans succès, dans le bassin de Paris. Ici, les magasins y sont souvent plus favorables, parfois puissants et dolomitiques. Il s'y allie, en région hautement industrialisée des problèmes connexes de réservoirs souterrains. Tout laisse à penser que, conformément au raisonnement du géologue régional et à certaines lois pétrolières ([3]), des hydrocarbures sortiront un jour du sous-sol lorrain en conditions économiquement valables.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) P.-L. Maubeuge, *Feuille Vézelise, Carte géologique de la France au 50 000e*, 1963.
([2]) P.-L. Maubeuge, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 878, 1 carte hors texte.
([3]) P.-L. Maubeuge, *Erdölprobleme im östlichen Pariser Becken* (*Erdöl und Kohle*, 1961, p. 441-445); *Le problème du pétrole dans le bassin de Paris et plus spécialement sa partie Est* (*Bull. Soc. Sc. Nancy*, 1960, p. 29-85).
([4]) P.-L. Maubeuge, *Bull. Soc. Lor. Sc.*, n° 1, 1962, p. 62-102.

(*« Les Rosiers », 141, avenue Carnot, Saint-Max, Meurthe-et-Moselle.*)

TECTONIQUE. — *Remarques sur la tectonique de la partie Nord-Est du massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Dominique Bureau**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude lithologique et tectonique du Nord-Est du massif de l'Agly montre la superposition de trois tectoniques post-albiennes à un bâti ancien.

La présente Note résume les résultats de travaux menés depuis 1959 ([1]).

Le secteur dont je me suis occupé se trouve dans la partie septentrionale de la zone nord-pyrénéenne. Il est limité : à l'Ouest par le cours de l'Agly; au Nord par le synclinorium de Saint-Paul-de-Fenouillet; à l'Est suivant un méridien passant à 3 km à l'Est de Maury (Pyrénées-Orientales); au Sud par les affleurements de la couverture au long de la rive gauche de l'Agly.

A. *Unités structurales.* — Les unités structurales qu'on peut y décrire sont les suivantes :

a. Le socle cristallin rigide et fracturé, marqué par les effets d'un serrage du Sud vers le Nord. On le décomposera en deux noyaux : l'un, occidental et septentrional, comprend les granites et des gneiss plus méridionaux; l'autre, oriental et méridional, est séparé du précédent par l'intermédiaire du « synclinal de la Rouhyre » et, plus à l'Est, forme une voûte gneissique d'environ 4 km de diamètre.

b. Le synclinorium de Saint-Paul, allongé dans le sens Est-Ouest, dont le seul flanc sud nous intéresse directement. Ce flanc est généralement renversé et affecté d'un fort pendage vers le Sud. Dans la moitié Est, ce même flanc est affecté par un décrochement, le contact se faisant alors suivant un pendage de 50° vers le Nord-Est.

c. La couverture, surtout représentée à l'Est, souligne l'ennoyage du socle dans cette direction. La couverture est prise spécialement plus à l'Ouest, dans les rejeux les plus notables des accidents anciens (synclinal de la Rouhyre, lambeaux et synclinal du barrage de l'Agly).

B. *Lithologie.* — Le granite du massif de l'Agly présente un faciès identique à celui du granite de Millas (Pyrénées-Orientales). Pourtant on pourra individualiser le faciès protogine dans toute la partie septentrionale du noyau granitique. La minéralisation de la mine de Lesquerde est au toit du granite en continuité avec ce faciès [([1]), p. 52 et 76].

Les gneiss compris dans la boucle de l'Agly sont rattachés par M. G. Guitard aux « gneiss de Belesta » ([2]). Ils admettent quelques bancs de calcaire cristallin : l'un d'eux se suit sur 4 km de distance, fournissant un excellent repère géologique.

La série paléozoïque, essentiellement schisteuse, bien que comparable à celle des régions avoisinantes, présente avec celles-ci des différences

de sédimentation dès l'Ordovicien supérieur : lacunes, variations de faciès. La série jurassique, surtout calcaire, est marquée par une différence d'épaisseur par rapport au flanc nord du synclinal de Saint-Paul-de-Fenouillet. Pour ce dernier point, la référence en est la coupe que MM. Casteras, J. Cuvillier et coll. ont donnée pour la crête de Quéribus [3]. La série jurassique y est plus épaisse du tiers environ que celle de la « Tourèze », (3,5 km au Sud-Est de Maury). Ces observations montrent la pérennité des accidents du socle et la continuité de leur jeu. La série secondaire présente tous les niveaux plastiques qu'elle comporte habituellement dans les Corbières.

Mention sera faite des brèches calcaires polygéniques de la Tourèze [4] : celles-ci reposent indifféremment sur tous les termes de la série depuis le Dévonien jusqu'à l'Aptien. Ces brèches pourraient donc être ici rattachées aux brèches post-albiennes décrites par MM. M. Mattauer et F. Proust [5].

Enfin, rappelons que la série stratigraphique s'est prêtée aux décollements et aux dysharmonies par ses niveaux schisteux ou marneux (Gothlandien, Keuper et Lias supérieur notamment).

C. *Tectonique.* — Le socle cristallin affleure dans la majeure partie du secteur étudié. Il présente deux réseaux de failles dont les directions principales sont Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est et Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est, tous deux légèrement inclinés vers le Sud.

Ce système de « failles inverses » amène les compartiments sud à surmonter les compartiments nord.

Une trace de ce serrage est dans le contact entre les deux noyaux cristallins : le noyau gneissique tend à déborder vers le Nord, suivant un arc jalonné par des éléments refoulés puis pincés de la couverture (synclinal de la Rouhyre). C'est également à ce serrage que les synclinaux allongés d'Ouest en Est (Saint-Paul - La Tourèze) doivent le renversement vers le Nord de leur flanc méridional. L'étude de détail du flanc sud du synclinal de Saint-Paul montre l'existence de plis (à charnières Nord-Est - Sud-Ouest) antérieurs à la formation du synclinal. A ces plis se superposent des replis serrés et nombreux dus à un décollement de la série à la base de l'Aptien. L'ensemble a été immobilisé par la formation du synclinal. Il est donc nécessaire d'imaginer une tectonique antérieure à celle de la poussée sud-nord. Pour plus de commodité cette dernière sera désignée sous le nom de tectonique II, et celle qui la précède sous le nom de tectonique I. Celle-ci est post-albienne.

Les lambeaux de la couverture secondaire du synclinal de la Rouhyre, plus développés que ne l'indique la seconde édition de la carte géologique de Quillan, reposent en contact anormal sur des schistes paléozoïques eux-mêmes pincés dans les gneiss sans terme métamorphique de transition. Cette situation des éléments mésozoïques est un peu moins manifeste pour la Serre de Verges et la Montagne de Lansac où le pincement ultérieur et le rejeu des accidents ont en grande partie oblitéré le phéno-

mène. On y observe néanmoins localement des couches subverticales (ou des structures tronquées) reposant par la tranche sur le substratum. Au cours d'une course commune (10 avril 1963) M. F. Ellenberger nous a suggéré de parler ici de troncature basale. Une troncature basale s'observe également au Sud de Maury (Combe nord du massif de l'Albèze). Un fin liséré de Keuper forme une semelle discontinue pour toutes ces structures, soulignant le caractère tangentiel de notre phase tectonique I, sans présumer de l'importance des déplacements.

La cartographie détaillée de la partie occidentale de la Tourèze m'a montré (6) l'existence d'une troisième phase tectonique. La Tourèze se présente, en général, comme étant un synclinal complexe d'axe à peu près Est-Ouest. Suivant cette même direction, le flanc nord comporte un pli anticlinal qui découle de la tectonique II. Cette structure et ses prolongements occidentaux sont repris par des plis dont les charnières ont une direction Nord-Ouest - Sud-Est. Leur amplitude est d'une dizaine de mètres. Vers l'Ouest, ils dégénèrent en petites écailles poussées vers le Sud-Ouest, et dans lesquelles le Lias et de la brèche polygénique sont impliqués. Cette tectonique III est donc une tectonique de plis, produite par des poussées depuis le Nord-Est. Bien que modérée, elle se manifeste en d'autres points du secteur étudié, montrant qu'il ne s'agit pas d'un phénomène local.

D. *En résumé*, la partie Nord-Est du massif de l'Agly présente un bâti ancien fracturé, portant les traces de la tectonique hercynienne. La couverture a subi les rejeux des accidents depuis la fin de l'Ordovicien. Au cours des temps post-albiens, ce qui reste malheureusement vague, nous pouvons distinguer trois tectoniques successives dont la datation reste à préciser. Une tectonique I de décollement, de déplacement tangentiel et de plissement aboutit à la formation d'anticlinaux et de synclinaux assez vastes. La tectonique II débute par un jeu de failles du bâti ancien dont l'effet est de limiter les déplacements de la couverture et se continue par une phase de compression du Sud vers le Nord. Le soulèvement général et l'érosion de la région doivent être déjà amorcés. Enfin, la tectonique III replisse les zones superficielles depuis le Nord-Est.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) D. Bureau, *Contribution à l'étude de la partie orientale du massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales)* (*Diplôme d'Études supérieures*, direction du Professeur L. Barrabé, Paris, 1963, inédit).

(2) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2386.

(3) M. Casteras, J. Cuvillier, M. Arnould, P. F. Burolley, B. Clavier et P. Dufaure, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 92, 1957, p. 328.

(4) Ch. Deperet, *Bull. Serv. Carte géol.*, 16, n° 105, 1905, p. 96.

(5) M. Mattauer et F. Proust, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 304-306.

(6) Pour ces interprétations, j'ai bénéficié des avis et des critiques de M. Durand-Delga.

(*Laboratoire de Géologie à la Sorbonne.*)

TECTONIQUE. — *Sur la tectonique des séries affleurant dans la vallée de la Kali Gandaki (Népal central).* Note (*) de MM. **Pierre Bordet, Daniel Krummenacher, René Mouterde** et **Marcel Rémy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Nous avons déjà présenté les séries stratigraphiques des unités géologiques qui affleurent dans la vallée de la Kali Gandaki au Népal central (¹).

Voici maintenant quelques remarques sur la structure de la chaîne himalayenne dans cette région.

1. La formation des Siwaliks présente un plongement nord, généralement assez faible, qui ne s'inverse que très localement. Il s'harmonise avec la disposition de l'unité suivante.

2. En s'appuyant sur les variations de leur stratigraphie, particulièrement sur celles de leur niveau C (¹), les formations du moyen pays népalais peuvent être réparties entre trois unités géologiques :

— une unité méridionale, de Markat Sagat à Rani Gath, dans laquelle le niveau C est représenté par un ensemble de grès et pélites rouges;

— une unité centrale, de Rani Gath à Litung, où le même niveau est sous le faciès de grès versicolores nettement plus détritiques;

— enfin, une unité septentrionale, de beaucoup la plus importante, où ce niveau est représenté par des grès rubanés gris ou verdâtres. Cette unité est principalement constituée par un anticlinal dissymétrique de calcaire à *Collenia*, à cœur de schistes noirs, dont la retombée, plongeant d'une vingtaine de degrés vers le Nord, supporte en concordance la succession des formations décrites dans notre précédente Note.

Chacune de ces trois unités montre une structure simple, formée d'ondulations à grand rayon de courbure, mais qui, sur sa bordure sud, passe d'abord à des plis serrés à plan axial subvertical, puis à une bande étroite entièrement disloquée. Ces zones violemment écrasées consistent en « pinçages » qui ont provoqué l'expulsion de volumineuses écailles de calcaire à *Collenia*, soit à travers leur couverture normale gréso-pélitique, soit même à travers la formation des Siwaliks pour l'unité la plus méridionale (région de Markat Sagat). Localement ces bandes écrasées peuvent se rétrécir au point de ne plus former qu'un réseau de fractures subverticales (basse vallée de la Seti par exemple).

Il n'est pas aisé d'expliquer cette structure.

a. Dans une première hypothèse, on peut considérer les trois unités comme autant de nappes de charriage superposées qui se seraient déplacées vers le Sud, sous la poussée du front chevauchant du Tibet. Les trois zones broyées constitueraient la semelle de ces nappes, redressée à la verticale lors d'une ultime phase de serrage. L'apparente continuité des trois nappes serait le résultat d'un nivellement tardif. Cette interprétation serait voisine de celle qui a été proposée par T. Hagen (²) : elle chercherait à expliquer les différences stratigraphiques de la série sédimentaire en attribuant chacune des unités géologiques à une nappe différente.

b. Dans une autre hypothèse, qui nous semble préférable, on admet que l'ensemble du moyen pays népalais s'est déplacé vers le Sud, et que ce déplacement a été accompagné ou suivi par un débitage en trois blocs séparés par des zones écrasées; il formerait donc une couverture parautochtone décollée à un niveau non encore atteint par l'érosion, et ayant glissé sur son substratum cristallophyllien. Les zones disloquées pourraient, soit correspondre à une réduction de largeur de la couverture comprimée par la poussée tibétaine, soit refléter passivement la mosaïque que dessinerait, en dessous d'elle, le socle cristallophylien. La répartition des faciès sédimentaires serait alors uniquement attribuable à une disposition paléogéographique originelle à peine perturbée.

3. Les écailles de Tatopani-Dana chevauchent les formations les plus récentes de l'unité septentrionale du moyen pays népalais. Elles forment une zone tectonique très constante dans tout le Népal. Elles correspondent évidemment à un ensemble de copeaux arrachés et coincés sous le front du chevauchement tibétain. Leur état local d'écrasement rend difficile l'analyse détaillée de leur structure.

4. L'unité tectonique tibétaine présente des caractères architecturaux contradictoires; en effet, le socle gneissique chevauche les écailles de Dana et manifeste donc un déplacement vers le Sud, tandis que sa couverture sédimentaire présente une succession de grands plis est-ouest, déversés vers le Nord. Sur la rive ouest de la Kali Gandaki, on en compte au moins quatre, entre le Dawlagiri et la vallée transversale de Keha Lungpa. Le style de ces plis évolue rapidement du Sud au Nord : les deux premiers, qui affectent les calcschistes précambriens, sont fortement déversés et laminés. Les deux autres, qui affectent la série primaire, le sont beaucoup moins et le dernier synclinal présente même un repli interne poussé vers le Sud. On en retrouve l'équivalent dans le pli « en retour » qui constitue le sommet du Thorungse (6 476 m) à l'Est de la vallée de la Kali Gandaki, sur le bord oriental de la cuvette de Muktinath. Cette architecture est encore compliquée par la présence d'un graben qui s'est effondré transversalement à l'allongement de la chaîne et qui est drainé par la Kali Gandaki. Il est limité à l'Est et à l'Ouest par deux failles nord-sud, subverticales, distantes de 12 km et dont le rejet est de plusieurs milliers de mètres. A l'intérieur du graben, on retrouve des plis déversés vers le Nord, équivalents de ceux des compartiments limitrophes. La falaise est-ouest qui ferme vers le Sud la Thakkhola et forme la face nord des Nilgiri (7 032 m) est entaillée dans la charnière frontale d'un de ces plis qui a provoqué le renversement des séries primaire et secondaire inférieure sur l'Oxfordien remplissant un synclinal pincé. En avant de celui-ci viennent deux ou trois plis à charnière éclatée remplie de Trias, le long de la zone disloquée de Nupra. Au Nord de celle-ci affleurent le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur qui remplissent la cuvette de Muktinath, et sont eux-mêmes fortement plissés.

5. A une époque encore non précisée, mais probablement tertiaire récent, le jeu de ces failles a permis l'accumulation, dans l'axe du graben, d'une grande épaisseur (plus de 1000 m) des poudingues roses de la Thakkhola. Ces formations sont disloquées et faillées, mais non plissées. Les mêmes phénomènes ont persisté durant le Quaternaire et ont entraîné la formation de terrasses dont les plus élevées dominent de plus de 500 m le fond de la vallée actuelle, lui-même largement remblayé en amont d'un verrou tectonique situé près de Lete, à l'aplomb des grands sommets.

En résumé, le schéma le plus probable, à notre avis, qui permette d'expliquer la structure de cette partie du Népal, est assez simple : *a.* la couverture très épaisse de l'avant-pays a été poussée vers le Sud et plus ou moins disloquée par l'avancée de l'unité chevauchante du Tibet; *b.* sous cette unité se trouvent pincées des écailles arrachées en profondeur et en arrière du front de chevauchement; *c.* la propre couverture sédimentaire de l'unité tibétaine a formé des plis en sens inverse, c'est-à-dire déversés vers le Nord (P. B.) (4).

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Bordet, D. Krummenacher, R. Mouterde et M. Rémy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 414.

(2) T. Hagen, *Das Gebirge Nepals, Die Alpen*, 1956.

(3) Ces plis sont probablement des plis intracutanés; *cf.* P. Fallot et A. Faure-Muret, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 789.

(4) P. Bordet, *Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, Région du Makalu*, *C. N. R. S.*, 1961, p. 205.

(*Laboratoires de Géologie des Instituts catholiques de Paris et Lyon, de l'Université de Genève* et *de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur la permanence d'un matériel nucléolaire argentophile pendant la mitose dans les racines d'*Allium Cepa *L.* Note (*) de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

Les nucléoles des noyaux au repos et à l'interphase des racines d'Oignon contiennent un matériel argentophile à l'état granulaire. Dès que la mitose commence, les granulations nucléolaires argentophiles se placent à la surface des chromosomes et à la fin de la télophase elles les quittent pour former les nouveaux nucléoles.

La physiologie du nucléole a reçu l'une de ses plus importantes acquisitions en 1940 quand fut mis à jour, indépendamment par Brachet et Caspersson, le rôle du RNA nucléolaire dans la synthèse protéique de la cellule. Si chaque jour, de nouveaux résultats montrent que la physiologie du nucléole est un chapitre de la Biologie cellulaire plein d'intérêt et en évolution rapide, l'accord des cytologistes sur la structure de ce corpuscule et le sort du matériel nucléolaire au cours de la mitose est loin d'être établi.

Actuellement il est reconnu que les imprégnations argentiques nous ont fourni les premières données sur la structure hétérogène du nucléole animal et végétal (1).

Pour certains auteurs ces procédés ont révélé que le nucléole est formé d'une substance fondamentale dans laquelle est inclus un nombre variable de granulations argentophiles [(2), (3), (4)]. Pour Estable et Sotelo (5) les nucléoles contiennent deux parties : une partie filamenteuse permanente — le *nucléolonéma* — aussi argentophile et une partie variable, non structurée — la *pars amorfa*. Ces savants admettent que, pendant la mitose, le nucléolonéma s'amincit et se divise; les fragments ainsi résultés s'accolent aux chromosomes.

Rappelons que l'hypothèse de la persistance d'un matériel nucléolaire pendant la mitose a été défendue par certains auteurs et contestée par d'autres [(6) à (13)].

C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier de façon systématique, à l'aide d'un procédé argentique rendu par nous spécifique pour le nucléole (4), le comportement de ce corpuscule nucléolaire pendant la mitose.

Dans la présente Note nous rapportons nos premiers résultats cytologiques obtenus sur des racines d'Oignon; d'ailleurs ce matériel a été le plus étudié par les chercheurs et les données acquises par eux ont été les plus controversées [(5), (8), (9)].

Précisons dès le début que, dans ce travail, nous nous bornerons seulement à présenter nos résultats sans les discuter; ces discussions formeront l'objet d'une prochaine publication.

Technique. — Fixer pendant 24 h à 23-25° dans le liquide d'Estable et Sotelo additionné de 1 % de nitrate de cobalt [14]; laver rapidement à l'eau distillée; imprégner pendant 48 h à 23-25° dans du nitrate d'argent à 2 %; laver rapidement à l'eau distillée; réduire, laver à l'eau distillée, déshydrater et inclure à la paraffine; débiter en coupes et post-imprégner pendant 30 mn à 23-25° dans du chlorure d'or à 0,5 %; laver rapidement à l'eau distillée, réduire, laver, régresser, laver, déshydrater et monter.

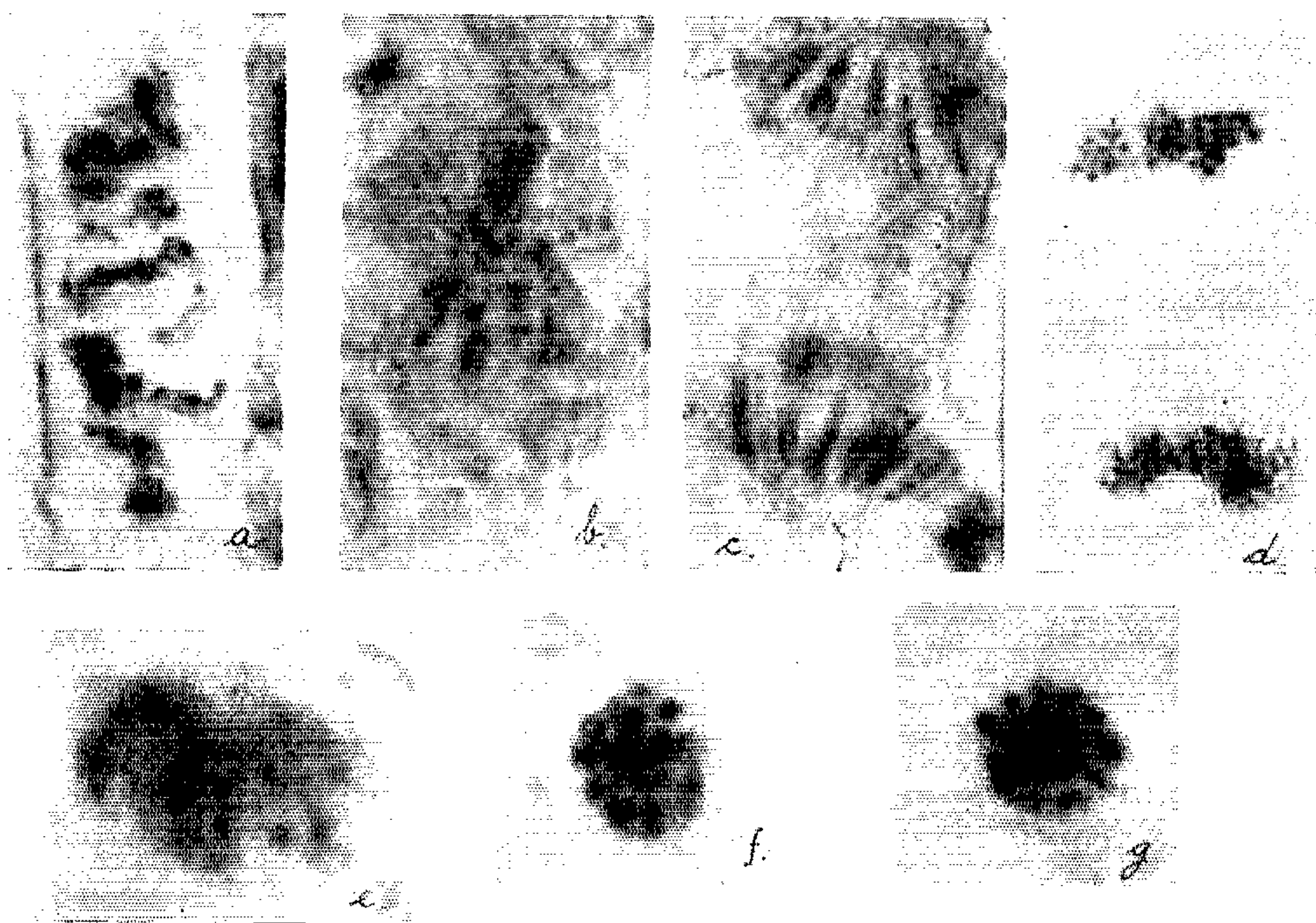


Fig. 1. — *a-e*, Microphotographies des figures mitotiques des racines d'Oignons dans lesquelles on constate la disposition des granulations nucléolaires argentophiles à la surface des chromosomes; *f* et *g*, Microphotographies des nucléoles à l'interphase.

La régression se fait à l'aide d'une solution à 1 % de cyanure de potassium et d'une solution diluée à moitié d'acide phosphotangstique préparé d'après Folin; on plonge alternativement les préparations dans ces deux solutions en surveillant au microscope la décoloration à laquelle on met fin par lavage à l'eau distillée dès que les éléments nucléolaires argentophiles restent, avec une netteté parfaite, colorés en noir [4].

Résultats. — *a.* Les nucléoles des noyaux au repos et à l'interphase contiennent de nombreuses granulations argentophiles colorées en noir; celles-ci sont petites, de forme sphérique ou ovoïde, rarement en

bâtonnets (*fig.* 1, *f*). Quelquefois on observe dans ces nucléoles la présence d'une granulation centrale, plus volumineuse, compacte ou vacuolisée (*fig.* 1, *g*) entourée par de petites granulations.

b. Au début de la prophase, l'aspect des nucléoles est pareil à celui des nucléoles précédents. Au fur et à mesure que les chromosomes prennent naissance et les nucléoles disparaissent, les granulations nucléolaires argentophiles se placent le long des filaments chromosomiques (*fig.* 1, *a*) et elles deviennent plus visibles sur la surface des chromosomes à la fin de la période prophasique.

c. En métaphase, les granulations argentophiles se distinguent avec une netteté parfaite, toujours à la surface des chromosomes (*fig.* 1, *b*).

d. Pendant l'anaphase, le matériel nucléolaire argentophile formé par de nombreuses granulations sphériques ou même en bâtonnets, est placé le long des chromosomes (*fig.* 1, *c*).

e. En télophase, pendant le tassement polaire, les granulations nucléolaires argentophiles sont extrêmement nombreuses, serrées et disposées le long des chromosomes (*fig.* 1, *d*). Il est probable que pendant le tassement polaire les chromosomes élaborent une nouvelle quantité de matériel nucléolaire argentophile. Dès que les chromosomes commencent à perdre leur individualité, les granulations nucléolaires argentophiles agrandissent leur taille — probablement par fusion de petites granulations — qui deviennent par conséquent peu nombreuses (*fig.* 1, *e*). A la fin de la télophase ces granulations se rassemblent et forment les nouveaux nucléoles à l'aspect granulaire. Soulignons que cette technique ne nous permet pas de préciser le rôle d'organisateur nucléolaire de certains chromosomes.

Notons encore que nous n'avons pas constaté une participation du matériel nucléolaire argentophile à la matière fusoriale.

Conclusions. — Il résulte de notre étude cytologique que les nucléoles des racines d'Oignon contiennent un matériel argentophile qui, dans nos conditions de travail, se trouve à l'état granulaire. Pendant la mitose ces granulations se disposent à la surface des chromosomes, pour les quitter à la fin de la télophase et former les nouveaux nucléoles. Nos données cytologiques confirment donc l'existence d'un matériel nucléolaire qui persiste pendant la mitose.

Nos recherches continuent.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. Ficq, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson, Paris, 1959, p. 35.
(2) R. Cajal, *Trab. Lab. Inv. Biol.*, Madrid, 2, 1903, p. 129.
(3) Gonzalez-Guzman, cité par J. Gonzalez-Ramirez, *Rev. Hématol.*, 14, 1959, p. 333.
(4) D. Gr. Constantinesco, *Acad. Roum. Bull.*, Sect. Sc., 23, 1940, n° 6, p. 1.
(5) C. Estable et J. R. Sotelo, *Symposium on Fine Structure of Cells*, Groningen, Noordhoff Lid, 1955, p. 170.
(6) J. A. Serra, *Nature*, 181, 1958, p. 1544.

(7) J. G. LAFONTAINE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 229.
(8) A. BOLOGNARI, *Nature*, 183, 1959, p. 1136.
(9) B. RODKIEWICZ, *Exp. Cell. Res.*, 18, 1959, p. 407.
(10) H. HARRIS, *Nature*, 190, 1961, p. 1077.
(11) P. G. MARTIN, *Nature*, 190, 1961, p. 1078.
(12) J. L. SIRLIN et J. JACOB, *Nature*, 195, 1962, p. 114.
(13) J. G. LAFONTAINE et L. A. CHOUINARD, *Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 167.
(14) L'addition du nitrate de cobalt permet de mieux localiser sur les chromosomes les granulations nucléolaires argentophiles.

(Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av. Sanatescu, 48, Bucarest, Roumanie.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les particularités du chondriome des cellules mères en méiose, dans les anthères de* Ribes rubrum L. (*Grossulariacées*). Note (*) de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans la cellule mère de microspores, le chondriome entoure le noyau, ou se groupe en une plaque au cours de la division réductrice; il comprend de nombreux organites ayant la structure de leucoplastes. Certains d'entre eux, d'un type nouveau, ont des granulations plus grosses, qui évoquent des ribosomes par leur taille.

Comme dans les méristèmes primaires, les cellules du tissu sporifère des anthères possèdent un chondriome indifférencié, où la microscopie classique ne parvient pas à distinguer les plastes des autres éléments. Ensuite, pendant la méiose, seules, des considérations d'ordre morphologique amènent à reconnaître des mitochondries granuleuses et des plastes allongés, plastes dont l'existence est d'ailleurs temporaire [cas de *Lilium candidum*, étudié par Guilliermond, ([1])]. Dans de multiples exemples, Wagner ([2]) a suivi minutieusement l'évolution du chondriome, des archéspores aux cellules mères, puis aux tétraspores. D'après cet auteur, toutes les formes de passage existent entre des mitochondries typiques, d'autres plus grosses et vésiculeuses, et des plastes élaborateurs. Ainsi, chez le *Veratrum*, deux générations indépendantes de plastes succèdent à des « mitochondries » qui les engendrent. Ces deux séries de travaux conduisent leurs auteurs à des conclusions différentes, quant aux rapports entre plastes et mitochondries.

Nous avons repris l'étude de ce problème avec un autre matériel, le Groseillier (*Ribes rubrum*) dont les étamines s'édifient lentement dans les bourgeons floraux pendant plusieurs mois avant d'atteindre l'état où se déclenchent les divisions hétérotypiques ([3]). Les méthodes de la cytologie classique (Regaud-fuchsine) permettent de caractériser autour du noyau de la cellule mère staminale un chondriome abondant composé de grains, de bâtonnets et de filaments.

Les techniques de la microscopie électronique, en donnant accès aux ultrastructures, fournissent des indications nouvelles sur ces organites des cellules sporifères. Pendant la première division méiotique, ils se disposent en une couche dense autour du noyau (*fig.* 1, *a*), couche constituant le « manteau chondriosomique », défini déjà dans plusieurs exemples [*Helleborus* ([2])]. Entre les deux masses nucléaires provenant de la télophase hétérotypique (*fig.* 1), la plupart d'entre eux se groupent et forment la « plaque chondriosomique ». De petites vacuoles claires (*va*) se mêlent à eux et se répartissent de la même façon.

Après la fixation au moyen de l'acide osmique tamponné, les organites du chondriome sont denses aux électrons, et leur contenu apparaît finement granulaire (*fig.* 3, *gp*). Quelques-uns sont pourvus de crêtes (*c*), et certains ont élaboré un globule huileux (*gl*). La membrane d'enveloppe est assez

rarement distincte (*mb*). Certains ont la forme de bâtonnets ou de filaments courts, de 0,2 μ de diamètre, et de 0,5 à 2 μ de longueur (*fig.* 2, *p*). D'autres, apparemment isodiamétriques, peuvent représenter des sections transversales de filaments, dont ils ont le diamètre (0,2 μ). Quelques-uns sont nettement plus volumineux.

Parmi ces organites, il en est qui s'allongent tout en gardant une ou deux extrémités renflées (*fig.* 4, *pe*). L'étirement peut être tel que l'organite se réduit localement à sa membrane. D'autres prennent une forme annulaire, délimitant un territoire de cytoplasme avec ses ribosomes (*fig.* 2, *pa*). Ces derniers rappellent, par leurs formes et leurs dimensions, les « mitochondries vésiculisées » figurées autrefois par Wagner [2].

Leurs ultrastructures les rapprochent des leucoplastes décrits dans les méristèmes de jeunes racines [4]. Si tous ne montrent pas de granules lipidiques, ils présentent le même aspect structural, malgré la diversité de leurs formes. *Donc, au début de la méiose, la cellule mère de microspores possède de nombreux organites ayant les caractères des leucoplastes denses.*

D'autre part, des éléments d'une structure un peu différente existent dans les mêmes plages cytoplasmiques. A un grandissement peu élevé (*fig.* 1, *p'*), on ne les distingue guère des plastes (*p*). Ils ont des formes analogues (bâtonnets ou filaments) et des dimensions comparables (0,5 à 2 μ de

EXPLICATION DES FIGURES.

Tissu sporifère des étamines de *Ribes rubrum*.

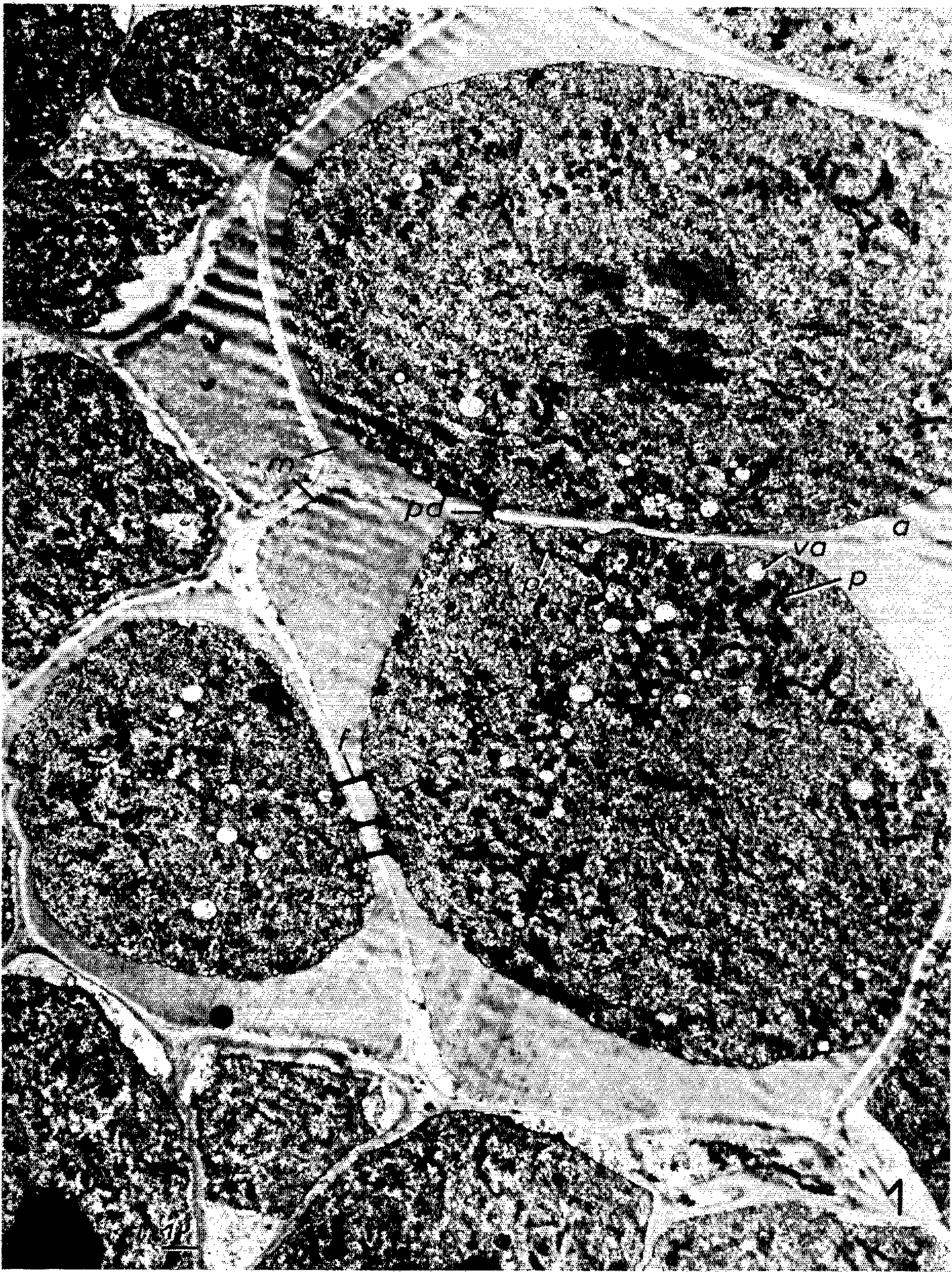
Fixation osmique; inclusion dans l'araldite;
contraste obtenu avec le permanganate de potassium.

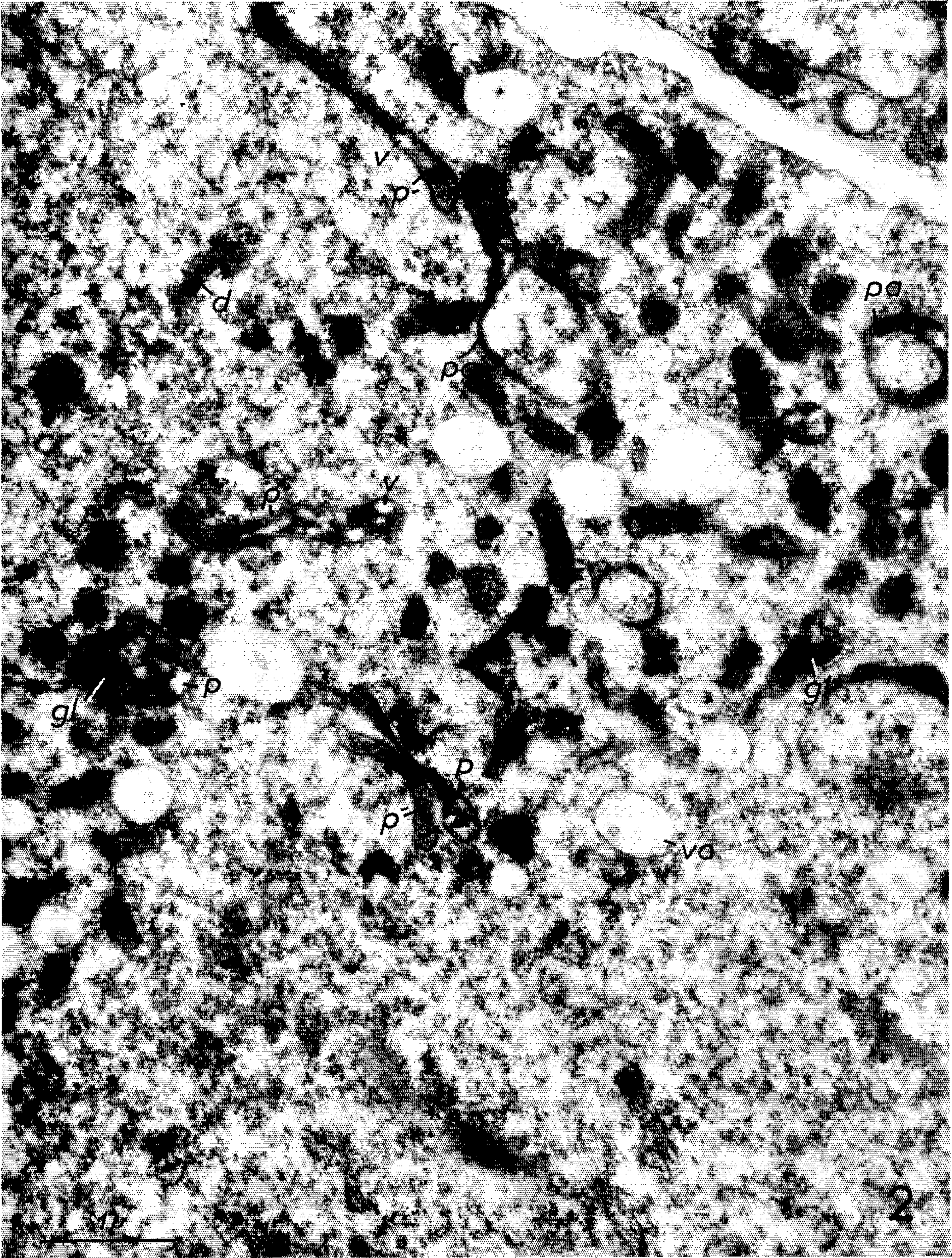
Fig. 1. — Cellules mères pendant la division réductrice. Dans la cellule en anaphase hétérotypique (*a*), le chondriome se répartit en une couche enveloppant la figure nucléaire. Dans la cellule située au-dessous, entre les deux nouveaux groupes nucléaires, il constitue une « plaque chondriosomique », où de petites vacuoles claires (*va*) se mêlent aux plastes denses (*p*) et à des organites analogues aux plastes (*p'*). Les cellules mères élaborent d'épaisses membranes callosiques (*m*) que traversent de larges plasmodesmes (*pd*); *f*, image analogue aux faux plasmodesmes décrits par Waterkeyn (G × 5 400.)

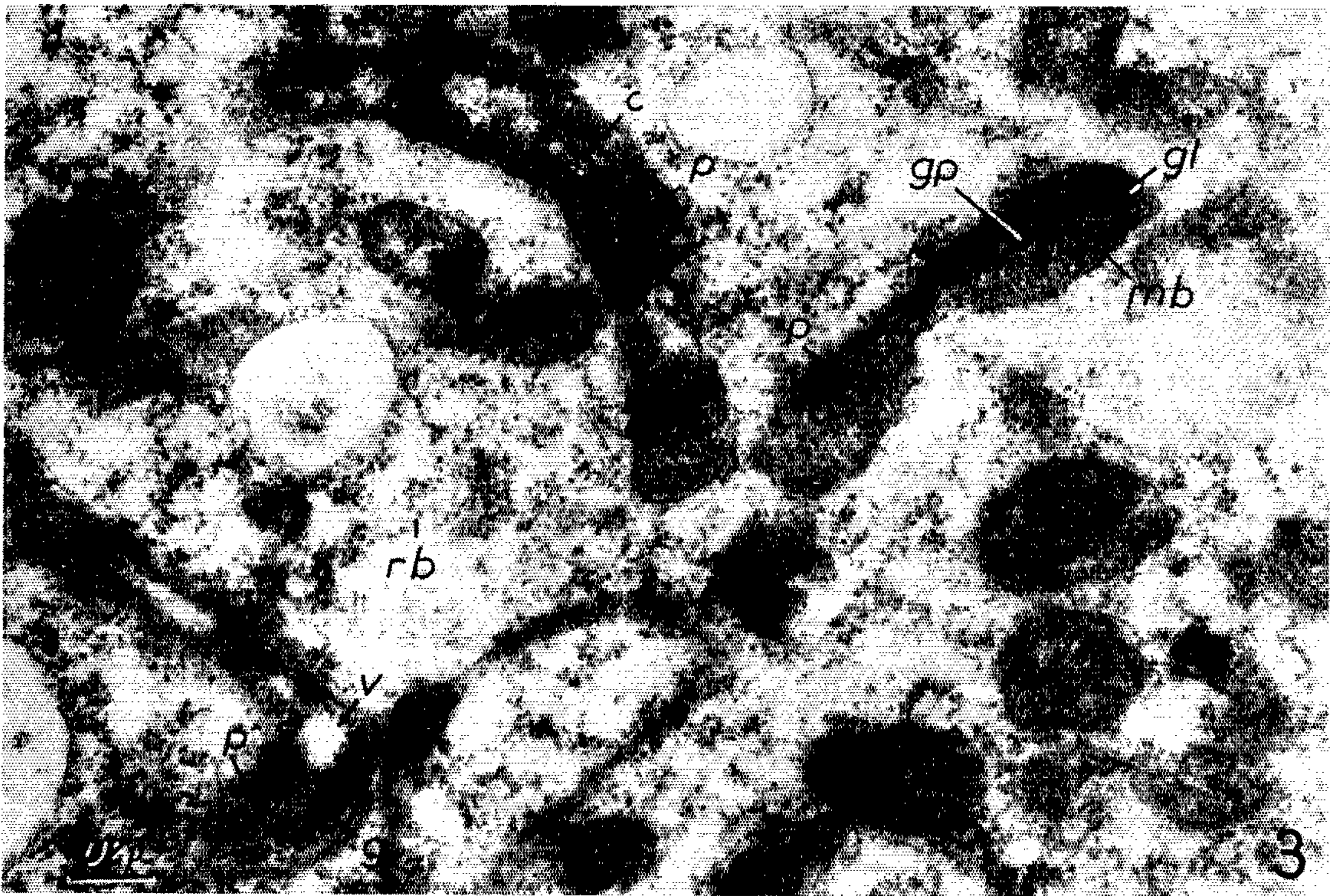
Fig. 2. — Partie plus grossie du groupe formant la « plaque chondriosomique ». Quelques plastes (*p*) ont élaboré un globule huileux (*gl*). Certains sont en forme d'anneau (*pa*). Les organites denses (*p'*), allongés comme certains plastes, peuvent contenir des vésicules claires (*v*). Vers le bas de la figure, un plaste (*p*) est étiré entre un autre et un organite dense filamenteux (*p'*); l'ensemble évoque la superposition des saccules d'un dictyosome, mais à une échelle différente; *d*, dictyosome. (G × 23 000.)

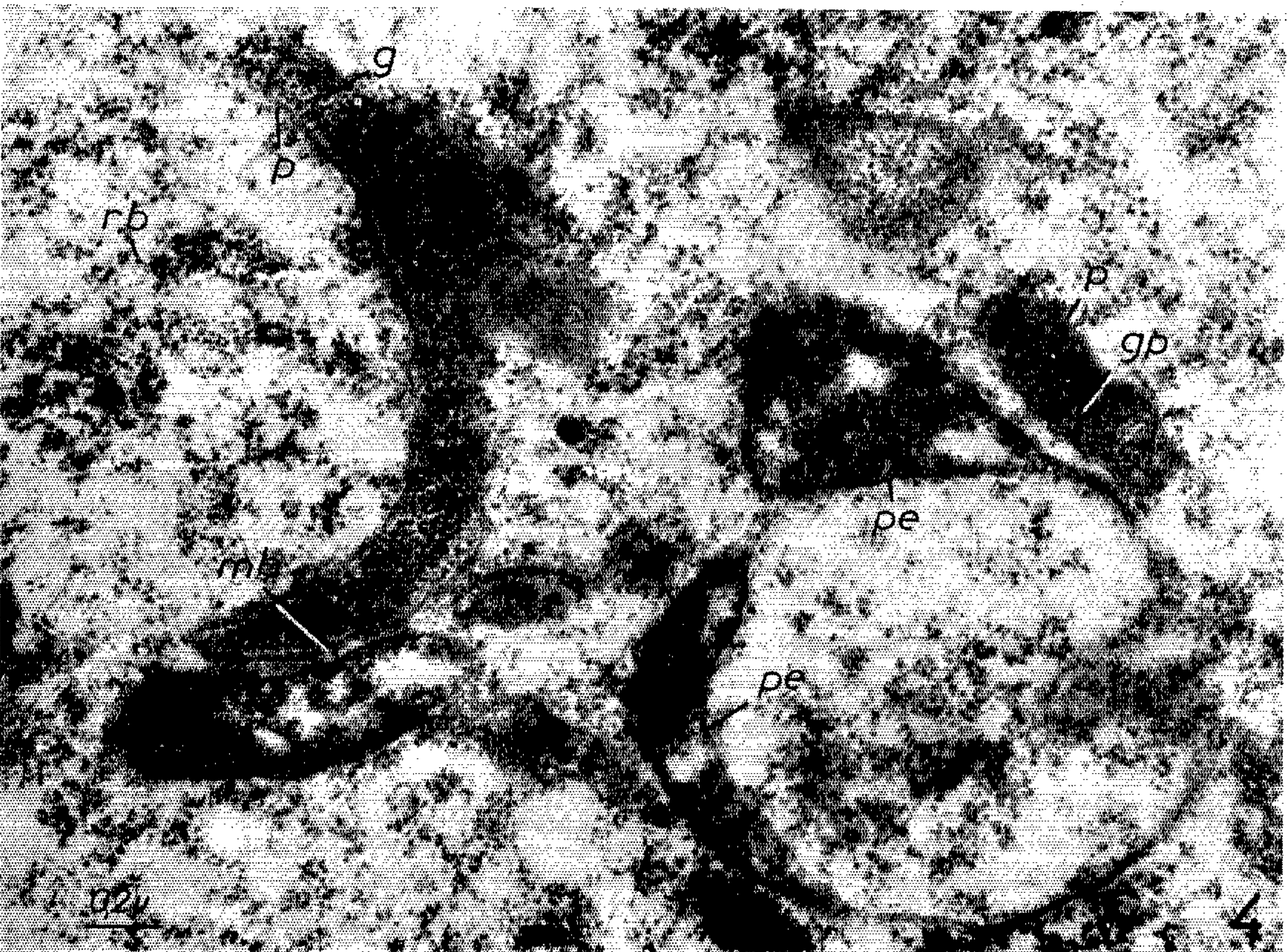
Fig. 3. — Plastes denses (*p*), limités par une membrane double (*mb*), et contenant un globule huileux (*gl*), des crêtes (*c*), et des granulations osmiophiles de petite taille (*gp*). Un organite dense (*p'*) possède aussi une membrane double (*mb*). Il contient des vésicules claires aux électrons (*v*). Les granules (*g*), plus volumineux que ceux des plastes, ressemblent aux ribosomes cytoplasmiques (*rb*). (G × 45 000.)

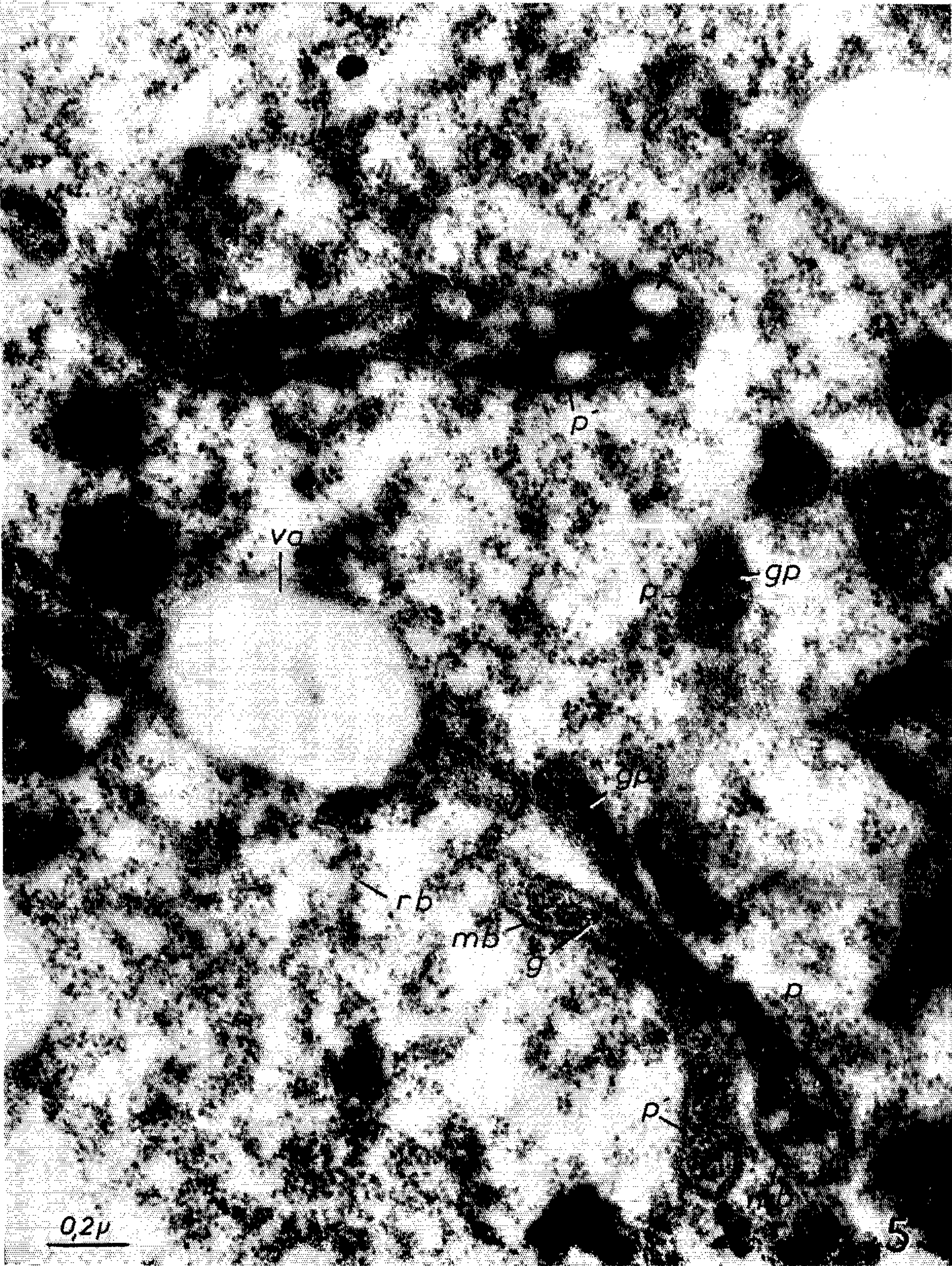
Fig. 4. — Plastes (*pe*), ayant une partie renflée et une autre extrêmement étirée, pratiquement réduite à la membrane. Les granulations des plastes (*gp*), sont plus fines que celles (*g*) des organites denses (*p'*); (*mb*), membrane double; (*rb*), ribosome cytoplasmique. (G × 45 000.)


m
pd
a
va
p
p
1

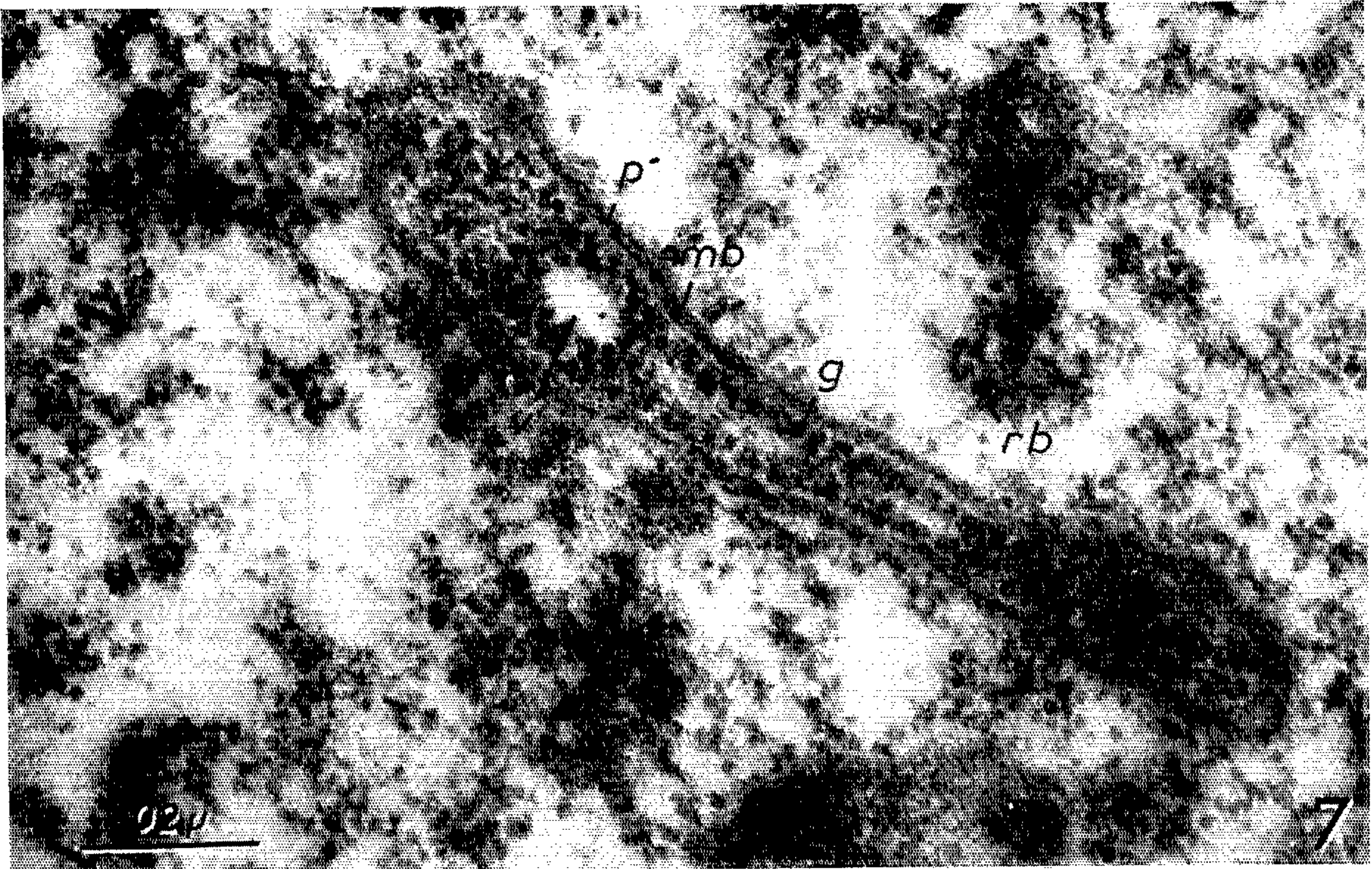

v
p
d
p
pa
p
v
gl
p
gl
p
p
va
2


c
p
gp
gl
mb
p
rb
v
p
g
0,1µ
3


g
p
rb
p
gp
pe
mb
pe
0,2µ
4


p
va
gp
p
gp
rb
mb
g
p
p
mb
0,2μ
5


p
mb
v
p'
g
0,1 μ
6


p
mb
g
rb
0,2 μ
7

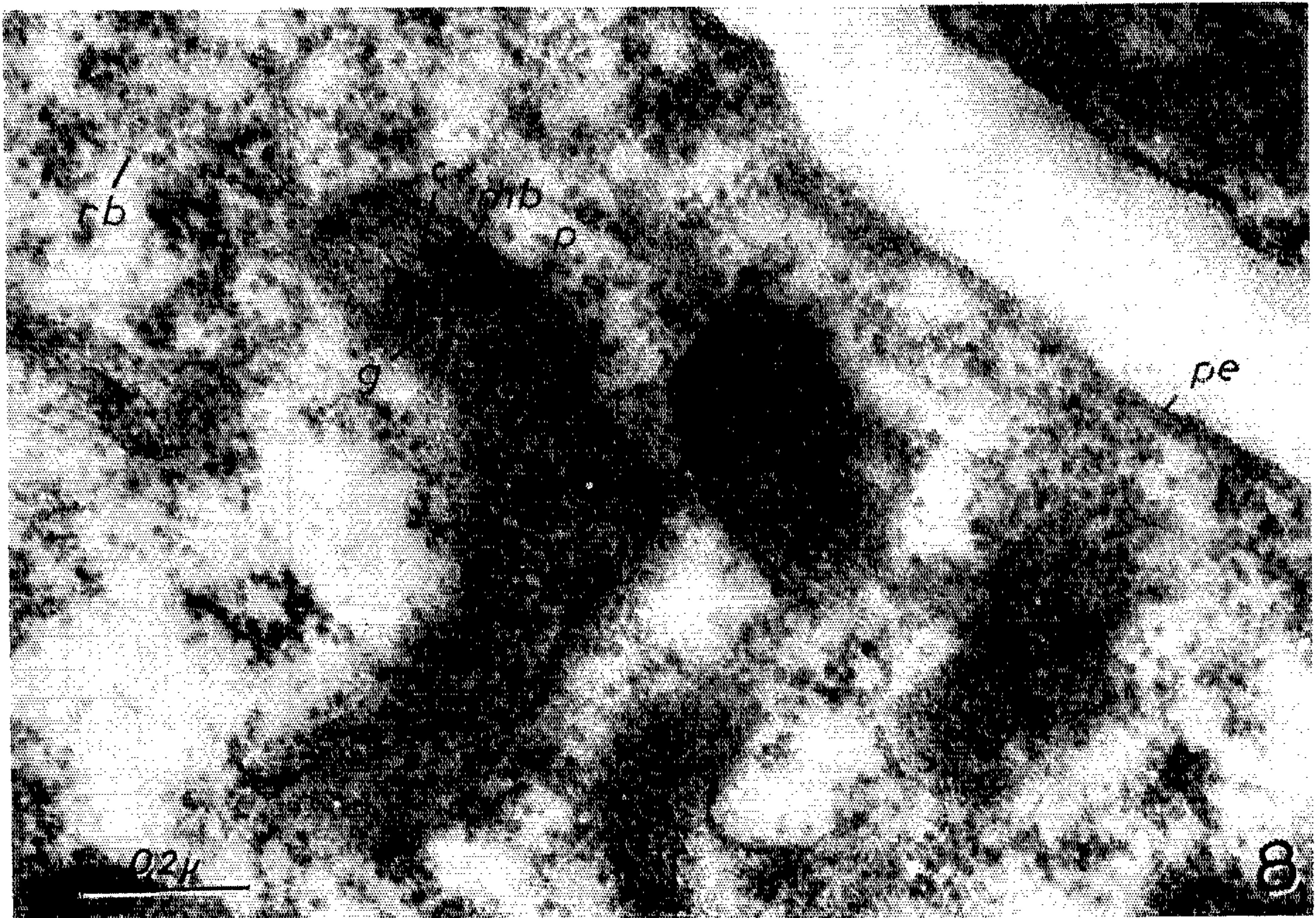

rb
c
mb
p
g
pe
0,2 μ
8

Fig. 5. — Plastes (*p*), allongés ou isodiamétriques, et organites analogues, denses et filamenteux (*p'*). Les granulations des premiers (*gp*) sont plus petites que celles des seconds (*g*). Dans un organite donné, les granulations ont à peu près toutes la même taille; *mb*, membrane double; *v*, vésicule claire; *va*, vacuole cytoplasmique (G × 65 000.)

Fig. 6. — Leucoplaste dense finement granuleux (*p*) et organite filamenteux analogue, mais à granules beaucoup plus gros (*p'*) limité par une membrane double (*mb*). Quelques crêtes (*c*), les granulations relativement grosses (*g*), une vésicule claire (*v*) apparaissent nettement à ce fort grandissement. (G × 100 000.)

Fig. 7. — Organite dense (*p'*), analogue à un plaste, pourvu d'une membrane double (*mb*), et de granulations internes (*g*), que leurs dimensions (100 à 150 Å) rapprochent des ribosomes du cytoplasme (*rb*). Dans la partie moyenne de l'organite, les granulations se disposent en lignes parallèles à la bordure; *v*, vésicule claire aux électrons (G × 100 000).

Fig. 8. — Autre organite à granules volumineux (*p'*) pourvu d'une membrane double (*mb*), et de crêtes (*c*), analogues à celles des plastes *p*; *pe*, pellicule ectoplasmique. (G × 100 000.)

longueur) (*fig.* 2, *p'*). La membrane qui les limite est généralement composée d'un double feuillet osmiophile (*fig.* 4 et 5, *mb*). Ces organites contiennent des granulations denses aux électrons, relativement volumineuses, et toutes de même grosseur (*fig.* 3 à 8, *g*). *La taille* des granulations (100 *à* 150 Å) *est voisine de celle des ribosomes* (*rb*) *du cytoplasme.* Elles sont plus grosses que celles des plastes voisins (*gp*), qui mesurent seulement 60 à 100 Å. Moins nombreux que les autres, ces organites n'en sont pas foncièrement différents. Ils possèdent quelquefois des doubles lamelles internes analogues à des crêtes (*fig.* 6, *c*). Des vésicules (*v*), claires aux électrons, de 0,1 μ de diamètre, sont distribuées dans leur substance fondamentale, comme il en apparaît aussi dans les leucoplastes de type banal. Au total, de tels organites diffèrent des plastes typiques par la rareté ou l'absence de formations lamellaires internes, et aussi par l'abondance et la taille importante de leurs granulations.

Pendant la méiose, des remaniements cytoplasmiques de grande ampleur se déroulent en même temps que les phénomènes nucléaires et en liaison avec eux. Ils affectent en particulier le chondriome dont la répartition et la composition présentent des caractères très spéciaux.

S'il a été possible de caractériser un type nouveau de plastes, les résultats obtenus restent fragmentaires. Ainsi, d'autres méthodes de fixation sont nécessaires pour tenter de savoir si l'absence de mitochondries dans les sections étudiées est apparente ou réelle.

L'analogie qui existe entre les granulations de certains plastes et les ribosomes cytoplasmiques suggère des recherches d'ordre cytochimique qui devraient fournir des indications sur leur nature et leur origine.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. GUILLIERMOND, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10e série, 6, 1924, p. 5-52.
(2) N. WAGNER, *Biologia generalis*, 3, 1927, p. 15-66.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2175.
(4) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 493.

(*Laboratoires de Botanique de l'E. N. S. et de Biologie végétale VI du C. P. E. M.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Cytochimie de* Penicillium chrysogenum, Q 176 (Backus et Stauffer, *variété achromogène*) *en milieu normal et carencé.* Note (*) de M. **Albert Defrance**, présentée par M. Henri Bénard.

Des examens cytochimiques comparatifs ont été effectués sur le mycélium cultivé sur milieu carencé ou non en phosphate; parallèlement il était procédé à la détermination analytique, dans les fractions isolées par voie chimique, de divers constituants phosphorés.

1. *Étude cytologique du mycélium normal.* — Au cours de recherches antérieures, Mlle E. Froger, dans sa thèse ([1]), s'était attachée à mettre en évidence les diverses inclusions du mycélium dans *Penicillium chryzogenum* (variété achromogène) cultivé pendant 60 h à 25°C en milieu liquide ([2]) agité. Nous avons confirmé et complété les résultats obtenus.

1° Au microscope en contraste de phase nous avons observé de volumineuses vacuoles optiquement vides ou contenant de minuscules inclusions agitées de mouvements browniens. Le cytoplasme se trouve refoulé à chaque extrémité de la cellule, le noyau n'est pas visible.

2° Par coloration vitale au rouge neutre, l'aspect se trouve profondément modifié : de volumineux disques rouges, doués de mouvements browniens apparaissent au sein des vacuoles. Ces granulations ont été assimilées aux corpuscules métachromatiques. Mais ne sont-ce pas des artefacts puisqu'ils ne sont pas décelables au microscope en contraste de phase ? Il nous paraît important de souligner ce fait, le rouge neutre utilisé en coloration vitale étant d'un usage courant en Cytologie végétale. Sur *Penicillium* fixé, nousa vons pu mettre en évidence par la méthode de Macary (nitrate de plomb et sulfure d'ammonium) et par celle d'Ebel ([3]) (coloration au bleu de toluidine et régression par l'acide sulfurique dilué), des corpuscules doués de métachromasie; la fixation provoque leur rétraction.

3° L'action directe du mélange de Giemsa sur le mycélium fixé révèle des granulations mitochondriales abondantes qui masquent les noyaux, raison pour laquelle leur présence a été si difficile à constater aussi bien sur les bactéries que sur certains champignons. Ce problème ne fut résolu qu'à la suite des travaux de Stille, Piekarski et Robinow. En ce qui concerne le *Penicillium* étudié par nous, les noyaux n'ont pu être révélés qu'après action préalable de l'acide chlorhydrique N à 60°C pendant 10 mn ou de la ribonucléase.

4° D'autres inclusions cytoplasmiques ont été décelées par des méthodes appropriées : des inclusions lipidiques (noir au gras dans l'éthylène-glycol), des inclusions phospholipidiques (technique de Baker), des centres à fonctions enzymatiques : estérasique (méthode de Barnett et Seligman) ([4]), phosphatasique (méthode de Gomori), déshydrogénasique (par néotétrazolium), cytochrome-oxydasique (réaction Nadi).

2. *Étude cytologique du mycélium carencé en phosphate.* — Les cultures de *Penicillium chrysogenum* sur milieu *Pen Vege* OO carencé en phosphate [même composition que (2) à l'exclusion de H_2KPO_4 et du C. S. L.] se révélèrent misérables; des différences cytologiques profondes apparurent :

1° En contraste de phase : nous avons noté la disparition des vacuoles.

2° Par coloration vitale au rouge neutre, seules, éparses et rares dans le mycélium, des microgranulations se colorent en rouge; sur les préparations fixées et colorées par la technique de Macary ou d'Ebel, on note la disparition quasi complète des corpuscules métachromatiques.

3° Par coloration au mélange de Giemsa et sans qu'une lyse préalable ait été nécessaire, on note l'apparition de noyaux rouge violet sur un fond cytoplasmique bleu peu intense. Il faut attribuer cette révélation nucléaire à la carence en phosphate qui provoque l'atténuation de la basophilie cytoplasmique par appauvrissement du contenu cellulaire en RNA, phénomène qu'il eut été sans doute également possible de provoquer par carence en azote du milieu de culture.

4° Tous les éléments qui président à l'équipement métabolique de la cellule carencée : inclusions lipidiques et phospholipidiques, centres à fonctions enzymatiques, offrent les mêmes aspects que ceux du mycélium normal.

3. *Étude chimique du mycélium carencé ou non.* — Des différentes fractions phosphatées obtenues par voie chimique nous avons tenté d'établir des corrélations avec les observations cytochimiques.

Les travaux antérieurs d'Ogur et Rosen (5), Kulaev et Belozersky (6), Harold (7), nous ont guidé pour l'élaboration de la technique de fractionnement. Le mycélium lyophilisé était réparti en ampoules scellées sous vide. Alors que le rendement était en moyenne de 500 mg de mycélium ++ sec pour un milieu de culture de 150 ml, en culture carencée le poids du mycélium OO voisinait 20 mg. La destruction de la matière organique était assurée par combustion du mycélium dans l'oxygène par la méthode de Schöniger (8), le dosage du phosphore effectué par la méthode phosphomolybdique de Bartlett (9).

Le fractionnement chimique comporte les phases suivantes :

a. Une extraction des lipides par le mélange méthylal-méthanol, puis par le méthylal pur;

b. Une extraction perchlorique à froid qui permet, par des fractionnements appropriés, de doser sur l'extrait $E_{(1)}$ obtenu, l'anion orthophosphorique, le phosphore nucléotidique, le phosphore des polyphosphates à courte chaîne;

c. Une extraction perchlorique à chaud sur le résidu mycélien de *b* qui permet sur l'extrait $E_{(2)}$ obtenu, le dosage du phosphore du complexe RNA + DNA et le phosphore des polyphosphates à longue chaîne.

Pour ces déterminations analytiques nous avons utilisé les techniques de Böttcher et coll. ([10]), de Fiske et Subba Row ([11]), de Lowry et Lopez ([12]), de Katchman et Fetty ([13]) et de Spirine ([14]).

Résultats. — Le tableau ci-dessous fait ressortir les différences analytiques constatées :

a. Le P (orth.) et le P nucléotidique diminuent dans le mycélium OO de façon sensiblement parallèle au P total.

b. La diminution du P des polyphosphates des extraits $E_{(1)}$ et $E_{(2)}$ provenant du mycélium carencé correspond à la disparition des corpuscules métachromatiques.

	Mycélium ++.		Mycélium OO.			
Quantité de P. exprimée en %....	de poids sec.	de P total.	de poids sec.	de P total.		
P total......................	1,66	100	0,25	100	$\frac{\text{P total de myc. OO}}{\text{P total de myc. ++}}$	= 15 %
P lipidique..................	0,07	4	0,03	12	$\frac{\text{P lipidique de myc. OO}}{\text{P lipidique de myc. ++}}$	= 43 »
P (orth.)....................	0,32	19	0,04	16	$\frac{\text{P (orth.) de myc. OO}}{\text{P (orth.) de myc. ++}}$	= 13 »
P nucléotidique..............	0,16	10	0,02	8	$\frac{\text{P nucléotidique de myc. OO}}{\text{P nucléotidique de myc. ++}}$	= 13 »
P des polyphosphates de $E_{(1)}$...	0,32	19	0,01	4	$\frac{\text{P des polyphosphates de myc. OO}}{\text{P des polyphosphates de myc. ++}}$	= 13 »
P nucléique (RNA + DNA)....	0,38	23	0,11	44	$\frac{\text{P nucléique de myc. OO}}{\text{P nucléique de myc. ++}}$	= 29 »
P des polyphosphates de $E_{(2)}$ ..	0,37	22	0,03	12	$\frac{\text{P des polyphosphates de myc. OO}}{\text{P des polyphosphates de myc. ++}}$	= 8 »
Pourcentage d'extraction.......	1,62	97	0,24	96		

c. Le P lipidique et le P nucléique (RNA + DNA) sont moins éprouvés. Au premier correspond la persistance des inclusions phospholipidiques dans le mycélium carencé, au second la présence des noyaux sur un fond cytoplasmique appauvri en RNA.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) E. Froger, *Thèse de Doctorat d'Université*, Faculté de Pharmacie de Paris, 1960.

(2) *Milieu Pen Vege* ++ : lactose, 15 g; saccharose, 5 g; $NaNO_3$, 5 g; H_2KPO_4, 1,50 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,50 g; KCl, 0,50 g; $MnSO_4$, 0,004 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,01 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; eau distillée q. s. p. 1000 ml. Au milieu est ajouté comme accélérateur de croissance, 1 ml d'une solution aqueuse de Corn Steep Liquor (C. S. L.) à 2 % stérile.

(3) J. P. Ebel, J. Colas et S. Muller, *Exp. Cell. Res.*, 15, 1958, p. 28.

(4) R. J. Barnett et A. M. Seligman, *Science*, 114, 1951, p. 579.

(5) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

(6) I. S. Kulaev, A. N. Belozersky et C. E. Mansurova, *Biokhimiya*, 24, 1959, p. 255.

(7) F. M. Harold, *J. Bactériol.*, 86, 1963, p. 216.

([8]) W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta*, 1955, p. 123 et 1956, p. 869.
([9]) G. R. BARTLETT, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 466.
([10]) C. J. F. BÖTTCHER, C. N. VAN GENT et C. PRIES, *Anal. Chim. Acta*, 24, 1961, p. 203.
([11]) C. H. FISKE et Y. SUBBA ROW, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375.
([12]) O. H. LOWRY et J. A. LOPEZ, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 421.
([13]) B. J. KATCHMAN et O. FETTY, *J. Bacteriol.*, 69, 1955, p. 607.
([14]) A. S. SPIRINE, *Biokhimiya*, 23, 1958, p. 656.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences,
96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée des déplacements libériens du chlore* ^{36}Cl *et du phosphore* ^{32}P, *chez le* Tradescantia viridis. Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. René Souèges.

La différence physiologique du transport libérien de Cl* et de P*, sous l'influence de la cinétine, se retrouve après expérience de défoliation. En cas de défoliation (à l'exception de la feuille en expérience), le vidage de la feuille donatrice est stimulé pour P, inhibé pour Cl. L'action stimulatrice de la transpiration, sur le mouvement de Cl, indique l'existence d'un balayage du Cl par le courant transpiratoire, dont l'action sans effet pour P montre une rétention libérienne importante de cet élément.

Le transport à distance des aliments se présente comme un mouvement orienté, déterminé par la présence même des organes récepteurs vers lesquels s'effectue ce mouvement ([5]).

L'action positive de substances actives comme les auxines ou la kinétine se traduit par un déplacement massif des aliments, orienté vers les parties traitées de la plante, comme cela apparaît d'après les travaux récents [([3]) ([4]), ([7])].

Mais l'étude comparée des migrations de P* et de Cl* a montré que, si la kinétine exerce une action positive à l'égard des phosphates, les déplacements de chlore ne peuvent être stimulés vers une zone réceptrice, même après que celle-ci ait été traitée à la kinétine ([8]). C'est pourquoi, nous avons étudié les mouvements de redistribution des éléments ^{36}Cl et ^{32}P, par voie libérienne, après apport foliaire.

Les radioéléments (NaH_2PO_4 et NaCl) sont fournis, pendant 2 h, à la partie terminale du limbe, en quantité minime.

1. Action de la défoliation. — Sur des rameaux, longs de 25 cm et munis de huit à neuf feuilles, on pratique une défoliation respectant la 5e feuille. Après un apport équivalent de radioélément, les mouvements de sortie sont mesurés, 24 h après, par le pourcentage d'élément ayant quitté cette feuille, par comparaison avec les témoins non défoliés.

Tableau I.

Pourcentage de P ou de Cl* enlevé à la feuille donatrice, en relation avec la défoliation.*

	Témoins non défoliés.	défoliés.	Nombre de mesures.
Phosphore	18,1 (± 5)	27,7 (±8)	40
Chlore	15,6 (±11)	5,0 (±6)	36

Résultats significatifs pour P = 0,01.

La défoliation (tableau I) entraîne pour la seule feuille maintenue en connexion :

— une stimulation du vidage, dans le cas de P*;

— par contre, une diminution du vidage de la feuille donatrice de Cl*.

Cette apparente contradiction s'explique si l'on attribue, aux feuilles, un rôle de stimulation du transport de Cl*.

2. TRANSPORT DE CHLORE ET DE PHOSPHORE, VERS LES FEUILLES : ACTION DE LA TRANSPIRATION. — *a. Mise en évidence.* — Sur des rameaux de 10 cm de longueur portant deux feuilles (une feuille donatrice et une feuille réceptrice supérieure) on mesure, après 3 jours, les activités de la feuille réceptrice, lorsque la transpiration de la plante est active.

TABLEAU II.

Transport de P* *et de* Cl* *vers une feuille, exprimé en fonction de l'activité initiale de la feuille donatrice.*

	Transport (%).	Nombre de mesures.
Phosphore	0,6	17
Chlore	16,0	19

Alors que le transport de P* vers une feuille est très faible, la migration de Cl*, par contre, est importante. Un transport aussi important de chlore s'explique facilement si l'on admet la possibilité d'un entraînement par le courant transpiratoire.

b. Stimulation du transport de Cl* *par le courant transpiratoire.* — Pour mettre en évidence l'action secondaire exercée par le courant transpiratoire sur les déplacements de Cl*, on mesure les activités au niveau de la feuille réceptrice :

— selon que la transpiration de cette dernière est active ou diminuée (atmosphère saturée);

— selon qu'une annélation par la chaleur est faite entre la feuille donatrice et la feuille réceptrice.

Les résultats (tableau III) montrent :

1° que le mouvement initial se fait bien par le liber (arrêt du transport par annélation);

2° que si l'activité transpiratoire de la feuille réceptrice est diminuée, la migration consécutive de Cl*, vers cette feuille, est fortement ralentie;

3° que l'arrêt du transport de Cl* par annélation, moindre en cas de transpiration active, confirme le fait qu'un mouvement latéral de diffusion s'effectue du liber vers le bois de la tige.

TABLEAU III.

Transport de Cl* *vers une feuille, après annélation et en fonction de la transpiration.*
Activités en impulsions par minute pour 100 mg.

Transpiration active.			Transpiration diminuée.		
Témoin.	Annelé.	% de diminution.	Témoin.	Annelé.	% de diminution.
241	154	—36	24	4	—85

(Moyenne de 10 mesures.)

c. Diminution du transport à l'obscurité. — L'action stimulatrice de la transpiration sur les mouvements de Cl* est confirmée par l'expérience suivante :

— Si une feuille réceptrice est obscurcie (papier d'aluminium) le mouvement de Cl* est fortement diminué non seulement vers la feuille elle-même, mais encore vers la partie de la tige qui la porte (tableau IV).

TABLEAU IV.

Répartition des activités en Cl*, *après 5 jours selon que la feuille réceptrice est obscurcie ou non.*
Activités en impulsions par minute pour 100 mg.

	F. R. à la lumière.	F. R. à l'obscurité.	% de diminution.
Feuille réceptrice............	105	21	—80
Tige......................	39	21	—46

(moyenne de 15 mesures.)

En conclusion, si le P* et le Cl* sont tous deux mobiles dans le liber ([1]), les faits observés nous conduisent aux remarques suivantes :

1° la facilité avec laquelle le chlore peut être entraîné par le courant transpiratoire traduit un mouvement de sortie aisée du liber. Au contraire, l'absence de stimulation des mouvements du phosphore, par la transpiration, démontrent une rétention libérienne importante;

2° les faits précédents permettent de comprendre l'action différente de la défoliation. La stimulation du vidage de la feuille donatrice de phosphore est interprétée comme la conséquence de la suppression de la concurrence foliaire, comme cela a été énoncé à propos du vidage amylolytique de la feuille ([6]) et confirmé par Hartt ([2]). Pour Cl, l'action stimulante de la transpiration explique le vidage plus important de la feuille donatrice, en cas de maintien des feuilles transpirantes.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. BUKOVAC et WITTWER, *Plant Phys.*, 32, 1957, p. 428-435.
(2) C. HARTT et coll., *Plant Phys.*, 39, 1964, p. 15-22.
(3) K. MOTHES, *Ber. dtsch. Bot. Ges.*, 74, 1961, p. 24-41.
(4) D. OSBORNE, 4th *Int. Conf. Plant Growth Regulation*, Iowa, 1961.
(5) M. PENOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2105.
(6) M. PENOT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 159.
(7) M. PENOT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 488.
(8) M. PENOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2881.

(*Institut de Botanique,*
7, *rue de l'Université, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Rôle du substrat chromatographique (sur couche mince) dans un test biologique (coléoptiles de* Triticum). Note (*) de M. **Gérald Collet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Parmi les tests mis au point à partir de coléoptiles, celui du Blé permet de réaliser un test biologique qui présente une grande sensibilité et une bonne reproductibilité des résultats [(1), (2)]. L'adaptation de ce test à la biochromatographie sur couche mince a montré qu'en présence d'une certaine quantité du substrat chromatographique (Kieselgel G, Merk), une augmentation nettement significative de la stimulation de croissance par 10 μg/ml d'acide β-indolylacétique (ABIA) est enregistrée (3).

Nous nous proposons dans cette Note de vérifier ce phénomène pour diverses concentrations d'ABIA et nous tenterons d'apporter quelques éléments nouveaux permettant de mieux comprendre le mécanisme de ce surcroît de stimulation.

La figure montre, qu'en fait, la sensibilité du test est accrue pour les concentrations d'ABIA comprises entre 0,5 et 50 μg/ml. Le déplacement de l'optimum vers de plus faibles doses d'ABIA, en ce qui concerne la réponse stimulée des sections de coléoptiles, est net. Par contre, pour les fortes teneurs du milieu de culture en ABIA, on n'enregistre pas de différence significative en présence ou non de Kieselgel G.

Indépendamment de l'avantage pratique pour le dosage biochromatographique des composés indoliques (3), on peut se demander à quoi est due cette stimulation accrue. Dans le travail précité, en étudiant le catabolisme auxinique *in situ* au moyen d'ABIA radioactif, nous avons reconnu que certaines substances marquées, produits de dégradation de l'ABIA, demeurent très fortement adsorbées sur la silice. Or, nous savons que quelques intermédiaires du catabolisme auxinique inhibent la croissance plus ou moins fortement [(3), (4), (5)].

Ce fait nous a amené à envisager une « détoxication » possible par la silice du milieu de culture des segments coléoptilaires.

Le tableau montre que la silice, dépourvue de gypse (Kieselgel H, Merk), provoque une stimulation de croissance pratiquement identique à celle que détermine la silice additionnée de $CaSO_4$. Par conséquent, l'action de « détoxication » signalée plus haut semble confirmée à nouveau [*voir* (3)].

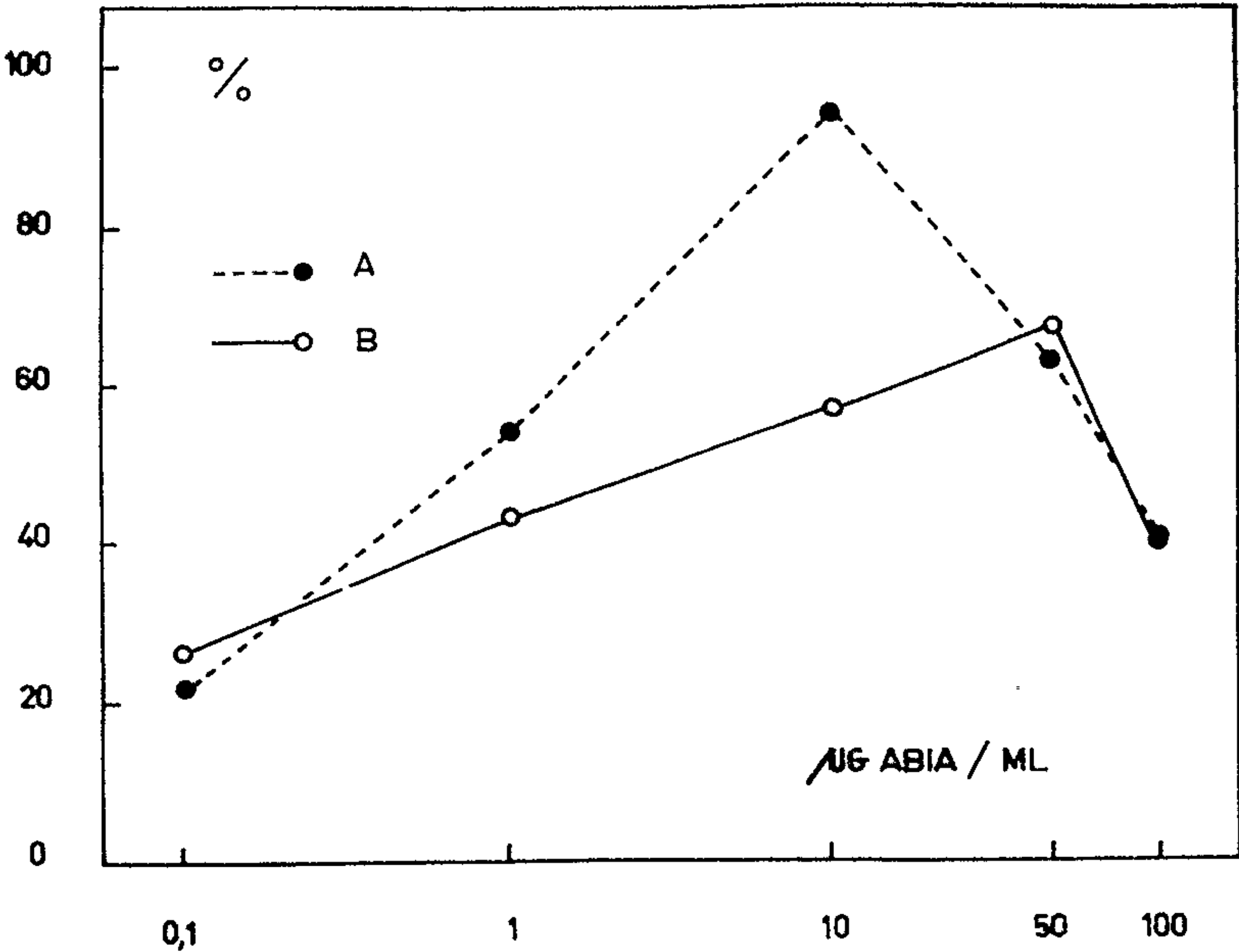
Cependant, le $CaSO_4$ seul (en concentration équivalente à l'apport en gypse du Kieselgel G), ajouté au milieu de culture tamponné à pH 5,1, provoque également une augmentation de la stimulation due à l'ABIA. Or, cette augmentation, aux erreurs d'expériences près, est parfaitement comparable aux résultats obtenus avec de la silice contenant ou non du calcium. On peut se demander si le Ca^{++} ne joue pas aussi un rôle, particu-

Stimulation (% *Stim.*) *de la croissance de coléoptiles de Blé de* 5 mm *de longueur, prélevés à* 5 mm *du sommet, et cultivés dans un milieu tamponné* (pH 5,1) *et saccharosé* (1 %), *pendant* 21 h, *à l'obscurité et à* 25° C.

		L.	ΔL.	Diff.	% Cr.	% Stim.	Nb/Es.
Te.	–	10,30	5,30	–	106,0	–	180
	Si G	10,32	5,32	–	106,5	–	180
Tr.	–	13,47	8,47	3,17	169,5	59,8	180
	Si G	14,65	9,65	4,33	193,0	81,4	180
	Si H	14,72	9,72	4,40	194,5	82,4	60
	Ca	14,84	9,84	4,52	196,5	84,9	60

Te, témoin; Tr, ABIA : 10 µg/ml.
Certains essais contiennent du Kieselgel G (Si G), du Kieselgel H (Si H), ou du $CaSO_4$ (Ca) (*voir* texte).
L, longueur totale; ΔL, élongation; Diff., $L_{Tr} - L_{Te}$; % Cr., % de croissance; Nb/Es, nombre de coléoptiles par essai. La variabilité du test est de l'ordre de 5 % sur les stimulations.

lièrement au cours de l'extension de la membrane cellulaire, comme l'ont déjà montré divers auteurs [(6), (7), (8)], sans que tous soient d'accord (9).



Stimulation du test coléoptile de Blé en présence (A) ou non (B) de Kieselgel G.

$$\% = \frac{\Delta L_{Tr} - \Delta L_{Te}}{\Delta L_{Te}} \cdot 10^2$$

Tr et Te (*voir* tableau).

Nous devons toutefois remarquer qu'en présence de silice ou de $CaSO_4$, ou des deux ensemble, l'accroissement de la stimulation demeure constant. Cela est-il dû à l'action d'un autre facteur limitant de la croissance ou l'optimum du potentiel d'élongation du matériel d'expérience est-il atteint (4) ?

Si l'action de la silice a déjà été partiellement expliquée ([3]), celle du calcium en présence d'ABIA dépend probablement des propriétés chélatrices de l'ABIA. Il faut remarquer qu'il n'y a pas de différence significative entre les croissances des témoins sans silice et de ceux contenant de la silice ([10]). Quelques auteurs ont comparé cette auxine à d'autres chélateurs bien connus tels que l'EDTA et la 8 HO [([11]), ([12])].

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) P.-E. PILET et J. DUBOUCHET, *Rev. Gén. Bot.*, 1962, p. 545-562.
([2]) J. DUBOUCHET et P.-E. PILET, *Ann. Physiol. vég.*, 1963, p. 175-191.
([3]) G. COLLET, J. DUBOUCHET et P. E. PILET, *Physiol. vég.*, 1964, p. 157-194.
([4]) G. COLLET, *Thèse*, Faculté des Sciences, Lausanne, 1962.
([5]) G. COLLET et P. E. PILET, *Physiol. Plant.* (sous presse).
([6]) H. BURSTROM, *Biol. Act. of growth substances* (*Symp. Soc. Exp. Biol.*, 11, 1957, p. 44-62).
([7]) H. BURSTROM, *Handb. Pflanzenphysiologie*, Springer Verlag, 14, 1961, p. 285-310,
([8]) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.
([9]) P. M. RAY, *Amer. J. Bot.*, 49, 1962, p. 928-939.
([10]) R. CLELAND, *Plant Physiol.*, 35, 1960, p. 581-584.
([11]) P. E. PILET et A. BELHANAFI, *Ann. Physiol. vég.*, 3, 1961, p. 73-86.
([12]) A. BELHANAFI, *Thèse*, Faculté des Sciences, Lausanne, 1964.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Corpuscules de Stannius et régulation ionique* (Ca, K, Na) *du milieu intérieur de l'Anguille* (Anguilla anguilla *L.*). Note (*) de M. **Maurice Fontaine** [1], Membre de l'Académie.

L'ablation des corpuscules de Stannius chez l'Anguille argentée entraîne une élévation de la calcémie (+ 141 %), de la kaliémie (+ 124 %) et une chute de la natrémie (— 25 %). Ces perturbations peuvent être corrigées par des injections de broyat de corpuscules de Stannius dans du sérum physiologique.

L'opinion anciennement émise, selon laquelle les corpuscules de Stannius représentent l'un des éléments du système endocrinien homologue de la cortico-surrénale des Vertébrés supérieurs a été généralement abandonnée, essentiellement d'après les données des embryologistes, sans qu'il ait été possible de leur assigner une fonction définie. Cependant des résultats variés ont, ces dernières années, apporté une forte présomption en faveur de l'opinion primitive.

Dès 1943, Callamand [2], par des essais biologiques portant notamment sur la contraction des capillaires de Grenouille, souligne la similitude d'action des extraits de corpuscules de Stannius d'Anguille et de ceux de corticosurrénale de Mammifère. En 1956, Rasquin [3] observe, à la suite de certaines perturbations ioniques provoquées chez *Astyanax mexicanus* des modifications cytologiques de ces corpuscules qui rendent très probable leur fonction de régulation minérale et, en 1958, Vargas et Concha [4] signalent une chute de la natrémie consécutive à l'ablation des corpuscules de Stannius de *Sicyases sanguineus*. La mise en évidence, en 1959, de certains corticostéroïdes en quantité importante dans les corpuscules de Stannius du *Salmo salar* (Fontaine et Leloup-Hatey) [5] et en 1963 celle de stéroïdes sexuels (Cédard et Fontaine) [6], tendent à confirmer le rapprochement déjà établi entre ces formations et le cortex surrénalien. Les constatations histologiques d'Olivereau [[7], [8]] chez l'Anguille mâle, soit à l'état de maturité génitale, soit à la suite de l'injection d'aldactone, étayent fortement l'opinion selon laquelle les corpuscules de Stannius participent à la régulation du métabolisme hydrominéral.

Les résultats d'Ogawa [9] sont aussi en faveur de l'intervention des corpuscules dans cette régulation et cet ensemble de données, aussi bien que les observations de De Smet [10], justifie la place qu'on a proposé de leur donner dans l'évolution, à partir des « coelomoducts » (Fontaine) [11].

Récemment, Leloup-Hatey [12], comparant des anguilles ayant subi l'ablation des corpuscules de Stannius à des anguilles normales observe une chute de la natrémie et une élévation de la kaliémie chez les premières par rapport aux secondes. Toutefois, sur deux séries d'animaux expéri-

mentés, l'une ne donne pas de résultats statistiquement significatifs en ce qui concerne la kaliémie, ce que l'auteur attribue à des variations individuelles importantes.

Dans le protocole expérimental, dont les résultats sont maintenant exposés, cet inconvénient est évité, puisque chaque animal est son propre témoin. En effet, il subit d'abord une ponction cardiaque qui permet d'établir l'état de son équilibre ionique au départ, puis il est opéré (soit ablation des corpuscules de Stannius, soit opération témoin) et saigné après un temps de latence d'un mois environ. De plus, les animaux sont anesthésiés avant chaque ponction, de sorte que les variations de la kaliémie dues à la décharge d'adrénaline et aux contractions musculaires sont éliminées. Cette précaution est d'autant plus utile que l'ablation des corpuscules de Stannius entraînant une asthénie de l'animal, l'agitation de l'animal sans corpuscules, lors des manipulations précédant la saignée, est moindre que celle de l'animal normal et ce fait peut altérer la modification de la kaliémie observée après l'ablation des corpuscules de Stannius. Les dosages de sodium et de potassium sont effectués par photométrie de flamme sur le sérum dilué, ceux de calcium par la méthode de Delaville et coll. [13].

Le tableau ci-contre présente les moyennes d'une série de résultats obtenus en hiver et au printemps, un mois environ après l'opération, sur des anguilles argentées femelles, de poids compris entre 400 et 900 g et gardées dans une eau de températures comprises entre 14 et 16°. Les valeurs sont données en milliéquivalents par litre de sérum.

Teneurs en calcium, potassium et sodium du sérum d'anguille exprimées en milliéquivalents par litre.

		Nombre d'animaux.	Calcium.	Potassium.	Sodium.
Opérées témoins.	Avant opération...	9	6,74 ± 0,23	1,76 ± 0,05	150,55 ± 2,19
	Après » ...	9	6,65 ± 0,16	1,49 ± 0,23	143,55 ± 6,16
Opérées (ablation de corpuscules de Stannius).	Avant » ...	10	6,35 ± 0,19	1,84 ± 0,07	149,9 ± 2,18
	Après » ...	10	15,30 ± 2,2	4,13 ± 0,42	112 ± 5,67

Les conclusions suivantes peuvent être formulées :

Calcium. — La différence n'est pas significative entre les valeurs obtenues avant et après l'opération témoin ($p = 0,9$); elle est hautement significative entre les mêmes valeurs obtenues chez les animaux privés de corpuscules de Stannius ($p < 0,01$) et l'élévation de la calcémie est de 141 %.

Potassium. — La différence n'est pas significative entre la kaliémie des opérées témoins avant et après l'opération ($p = 0,25$); elle est hautement significative ($p < 0,01$) chez les animaux privés de corpuscules, l'élévation du potassium étant de 124 %.

Sodium. — La différence n'est pas significative entre la natrémie des anguilles avant et après l'opération témoin ($p = 0,25$); elle est hautement significative ($p < 0,01$) chez les Anguilles ayant subi l'ablation des corpuscules : la diminution de la natrémie est de 25 %.

Les modifications observées régressent à la suite de l'injection d'extraits de corpuscules de Stannius. En effet, un broyat de corpuscules de Stannius lyophilisés, effectué dans du sérum physiologique, et injecté par voie intramusculaire, à la dose de 1 mg pour 100 g à des anguilles ayant subi l'ablation des corpuscules de Stannius un mois auparavant et sur lesquelles avaient préalablement été effectuées les déterminations de calcémie, kaliémie, natrémie, entraîne une augmentation de la natrémie et une chute importante de la kaliémie et de la calcémie. Signalons que, sur *Fundulus kansæ*, l'injection d'ACTH entraîne également, sous certaines conditions, une diminution du calcium sérique (Fleming, Stanley et Meier) ([14]). Cette action s'exerce-t-elle par l'intermédiaire des corpuscules de Stannius? Nous espérons répondre à cette question dans de prochaines expériences.

On sait que, chez les Mammifères, la surrénalectomie peut entraîner des variations de la calcémie, qui sont d'ailleurs variables de sens et d'intensité selon l'espèce, mais qui en aucun cas n'atteignent les valeurs très élevées que nous avons obtenues. Il est donc probable que, si les corpuscules de Stannius sont bien à rapprocher de la zone glomérulaire des vertébrés supérieurs par leur action sur le métabolisme du sodium et du potassium, ils ne sont pas exactement son homologue et qu'ils jouent, chez les Téléostéens, un rôle particulièrement important dans la régulation du métabolisme du calcium.

Deux organes au moins sont donc maintenant impliqués dans cette régulation du calcium chez l'Anguille : l'hypophyse dont l'ablation entraîne une diminution de la calcémie et dont les extraits injectés corrigent ce déséquilibre et les corpuscules de Stannius dont l'action est inverse.

Les retentissements sur la calcémie de l'hypophysectomie sont toutefois quantitativement beaucoup moins importants (20 à 30 %) [Fontaine ([15]) et résultats récents] que ceux provenant de l'ablation antérieure des corpuscules de Stannius et de sens opposé. Remarquons que si l'ACTH de poisson exerce sur la calcémie du Téléostéen la même action que l'ACTH mammalien, il faudrait envisager, dans l'hypophyse, la présence éventuelle d'un autre facteur exerçant une action inverse et, chez les anguilles étudiées, quantitativement plus importante. Rappelons d'ailleurs qu'on admet aujourd'hui que les parathyroïdes mammaliennes élaborent deux hormones, l'une hypercalcémiante, la parathormone, l'autre hypocalcémiante, la calcitonine.

Soulignons enfin que l'hypercalcémie, consécutive à l'ablation des corpuscules de Stannius, intervient probablement dans le déterminisme du comportement asthénique des anguilles ayant subi cette ablation.

Nous tenterons de compléter le tableau des modifications humorales consécutives à l'ablation des corpuscules de Stannius et d'en préciser les mécanismes.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Dubois, Poncet et Mlle Rousselot.

(2) O. Callamand, *Ann. Inst. Océan.*, 21, 1943, p. 361-440.

(3) P. Rasquin, *Biol. Bull.*, 111, 1956, p. 399-409.

(4) F. F. Vargas et J. B. Concha, *Invest. Zool. Chil.*, 3, 1957, p. 88.

(5) M. Fontaine et J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 468.

(6) L. Cédard et M. Fontaine, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3095.

(7) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 541.

(8) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4035.

(9) M. Ogawa, *Science Rep. Saitama Univ.*, Série B, 4, 1963, p. 181-191.

(10) W. de Smet, *Acta Zool.*, 43, 1962, p. 201 et 44, 1963, p. 269.

(11) M. Fontaine, *Proc. Intern. Congress of Zool.*, Washington, 3, 1963, p. 25-34.

(12) J. Leloup-Hatey, *C. R. Soc. Biol.*, 1964 (sous presse).

(13) M. Delaville, J. Delaville et P. Noël, *Ann. Biol. Clin.*, 19, nos 10-12, 1961, p. 853.

(14) W. R. Fleming, J. C. Stanley et A. H. Meier, *Gen. and Comp. Endocrinol.*, 4, 1964, p. 61-67.

(15) M. Fontaine, *Memoirs of the Soc. Endocrinol.*, no 5, 1956, p. 69-81.

(*Laboratoire de physiologie des êtres marins de l'Institut Océanographique, 195, rue, Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du stilbœstrol sur les canaux de Müller de l'embryon de Caille* (Coturnix coturnix japonica). Note (*) de Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Étienne Wolff.

Différents auteurs ont étudié l'action du stilbœstrol sur le tractus génital embryonnaire, ainsi, Ét. Wolff (1) sur l'embryon de Poulet, Burwell (2) sur l'embryon de Canard, Stefan (3) sur l'embryon de Tortue et Dufaure (4) sur l'embryon de Lézard.

Le diéthylstilbœstrol a une action féminisante très puissante sur l'embryon de Poulet mâle [Ét. Wolff (1)]; les canaux gauche et droit se maintiennent et se développent à peu près également. Chez l'embryon de Canard mâle, les canaux de Müller sont énormes, mais l'hypertrophie ne s'étend que sur les 2/3 de leur longueur; chez l'embryon de Canard femelle, ils sont fortement hypertrophiés [Burwell (2)]. La stimulation exercée par cette hormone sur le canal de Müller de l'embryon de Tortue est inférieure à celle de l'œstradiol et se manifeste par une hypertrophie moins forte des canaux de Müller de l'embryon femelle [Stefan (3)]. Chez l'embryon de Lézard [Dufaure (4)], les effets sont différents; chez certaines femelles les canaux semblent normaux macroscopiquement, mais chez d'autres ils présentent des nodules qui correspondent à une prolifération atypique du territoire müllerien.

Nous avons donc essayé d'étudier l'action du stilbœstrol (Borne) chez l'embryon de Caille. Les doses injectées varient entre 60 et 300 μg par embryon.

Sur 84 embryons arrivés au terme de l'expérience, c'est-à-dire après 12, 13, 14 et 15 jours d'incubation (l'éclosion se fait au 16e jour chez la Caille), 36 étaient de sexe femelle et 48 de sexe mâle.

Action sur les femelles. — Toutes les femelles ont réagi à l'action de l'hormone employée. Dans la majorité des cas, le canal de Müller droit a la même longueur que le gauche; dans les autres cas, il a amorcé son involution céphalo-caudale, mais la régression est stoppée très tôt de sorte que la partie antérieure du canal arrive jusqu'au niveau de la région moyenne du mesonephros droit. Dans la plupart des cas, une grosse ampoule se développe près de l'ostium qui est toujours ouvert. De plus, on voit par transparence que l'épithélium du canal délimitant la lumière interne est plus ou moins fortement contourné, tandis que l'épithélium externe (cœlomique) reste normal. D'ailleurs en enlevant délicatement ce dernier sur un embryon non fixé, le canal interne se déroule; le canal proprement dit s'allonge donc, mais il est maintenu dans une gaine de telle sorte que sa longueur apparente reste constante. Ce développement anormal débute au 12e jour de l'incubation.

Une étude histologique montre nettement une croissance en tous sens de l'épithélium interne, ce qui en coupe transversale se traduit par une fragmentation de la lumière interne. Ajoutons que le conjonctif est très réduit dans ces canaux atypiques, les sinuosités de l'épithélium occupant leur plus grande surface.

Action sur les mâles. — La plupart des mâles traités sont très fortement féminisés :

— dans 9 cas les embryons présentent des canaux analogues à ceux des femelles traitées et seule une étude histologique des gonades permet le diagnostic du sexe; dans quelques cas cependant le canal est moins large vers la région postérieure tandis que l'extrémité cloacale peut être renflée;

— dans 22 cas la régression caudo-céphalique s'effectue mais ne dépasse pas le niveau de la pointe postérieure du mesonephros; le tronçon antérieur subsistant ressemble pourtant à celui de la région correspondante des canaux des embryons fortement féminisés; l'épithélium interne présente là aussi des proliférations plus ou moins importantes;

— enfin, dans 4 cas la régression des canaux est presque totale; il ne subsiste que des ampoules antérieures fortement dilatées.

De telles réactions atypiques de canaux ont été obtenues par quelques auteurs, mais la prolifération du canal est très inférieure à celle que nous avons observée dans nos expériences. Dans ces cas il s'agit d'un simple dédoublement. Ainsi Stoll et Maraud ([5]) observent sporadiquement quatre cas de dédoublement fragmentaire de canaux de Müller chez l'embryon de Poulet après l'emploi, soit d'androgène, soit de mélange d'hormones. Ce phénomène serait dû à une pertubation de la fermeture du canal. Raynaud ([6]) signale des diverticules des canaux de Müller chez des souris traitées par un mélange de testostérone et d'œstradiol. Dufaure obtient après traitement au benzoate d'œstradiol ([7]) ou au stilbœstrol ([4]) la formation de nodules situés le long du canal donnant lieu en somme à la formation de canaux de Müller secondaires. Chez la Caille il s'agit à la fois

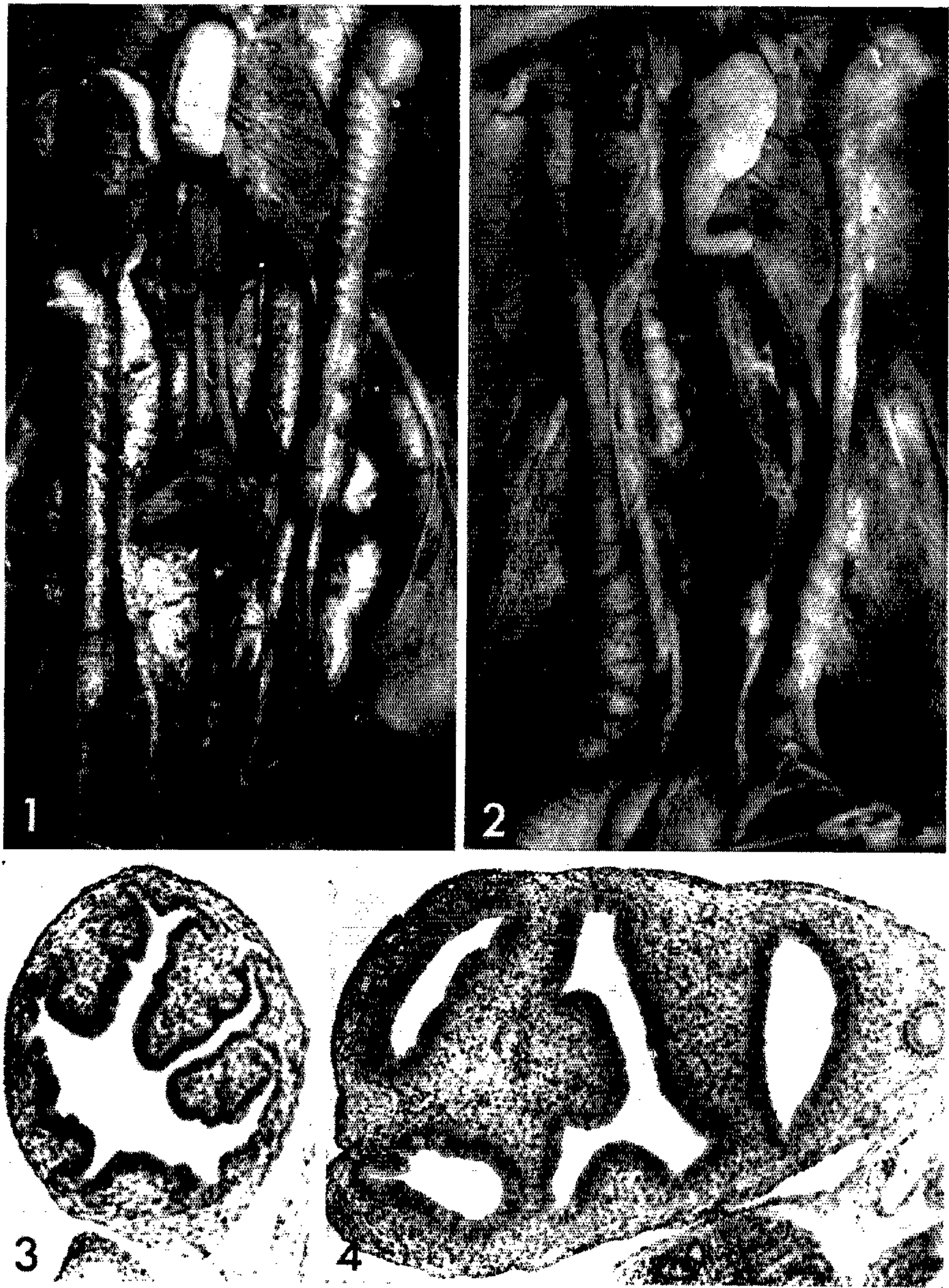
Explications des figures

Fig. 1. — Embryon de Caille mâle de 14 jours d'incubation, injecté au stilbœstrol; la région postérieure des canaux de Müller est régressée; la partie subsistante renflée laisse entrevoir, par transparence, les proliférations de l'épithélium interne. La gonade droite est très réduite.

Fig. 2. — Embryon de Caille femelle de 14 jours d'incubation. Par action du stilbœstrol, l'épithélium interne des canaux de Müller, dont le droit est de la même longueur que le gauche, présente des sinuosités visibles par transparence.

Fig. 3. — Coupe transversale à travers un canal de Müller; l'épithélium interne présente de très nombreuses villosités.

Fig. 4. — Coupe transversale à travers le canal de Müller qui paraît fragmenté; il s'agit en réalité d'un canal unique replié en tous sens. *A droite*, le canal de Wolff est incorporé dans le conjonctif du canal de Müller.


1
2
3
4

d'une croissance en longueur et d'une croissance transversale formant des plissements dans les deux sens.

Nous pouvons dès à présent ajouter que le benzoate d'œstradiol et le valérianate d'œstradiol provoquent les mêmes formations atypiques des canaux de Müller chez l'embryon de Caille, mais à un degré plus faible — de même la féminisation des mâles est moins poussée.

Conclusion. — Une réaction atypique des canaux de Müller a été mise en évidence chez l'embryon de Caille femelle et mâle traité par le stilbœstrol. Cette réaction se manifeste par la formation de proliférations et de digitations plus ou moins importantes de l'épithélium interne du canal de Müller ce qui correspond à une croissance du canal.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1532.
(2) L. L. Burwell, *Physiol. Zool.*, 19, 1946, p. 282-329.
(3) Y. Stefan, *Bull. Biol. France et Belgique*, 97, 1963, p. 364-467.
(4) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3261.
(5) R. Stoll et R. Maraud, *Arch. Anat. micros. et Morphol. exp.*, 41, 1952, p. 260-280.
(6) A. Raynaud, *Actual. Scient. Industr.*, Hermann, Paris.
(7) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 711.

(*Laboratoire de Biologie animale*
de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture* in vitro *des glandes génitales des embryons de Caille* (Coturnix coturnix). *Obtention de la différenciation sexuelle normale et de l'intersexualité expérimentale des gonades explantées.* Note (*) de Mme **Katy Haffen**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des gonades embryonnaires de Caille, prélevées entre 5 et 11 jours d'incubation, évoluent en culture conformément à leur sexe génétique. Les cellules germinales atteignent, suivant l'âge du prélèvement, des stades avancés de la gamétogenèse. Dans des parabioses hétérosexuées, la gonade femelle provoque la prolifération corticale de l'épithélium germinatif de la gonade mâle et la différenciation en ovocytes de toutes les cellules germinales qu'il contient.

Dans des travaux antérieurs sur la culture *in vitro* des gonades embryonnaires d'Oiseau, Ét. Wolff et K. Haffen (1952) [(1), (2)], ont montré :

1° que les gonades de l'embryon de Canard, prélevées avant le stade de la différenciation sexuelle continuent leur développement *in vitro*. Elles effectuent leur différenciation en ovaires ou en testicules conformément à leur sexe génétique;

2° qu'au cours de parabioses hétérosexuées, les gonades mâles, cultivées au contact de gonades femelles, subissent une féminisation intense. Cette féminisation se traduit par une inhibition de la différenciation testiculaire de la medulla et par une prolifération corticale de l'épithélium germinatif.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 2. — Parabioses hétérosexuées de deux gonades gauches de Caille. Les gonades femelles ont été prélevées à 7 jours, les gonades mâles à 5 jours d'incubation. Durée de culture : 6 jours.

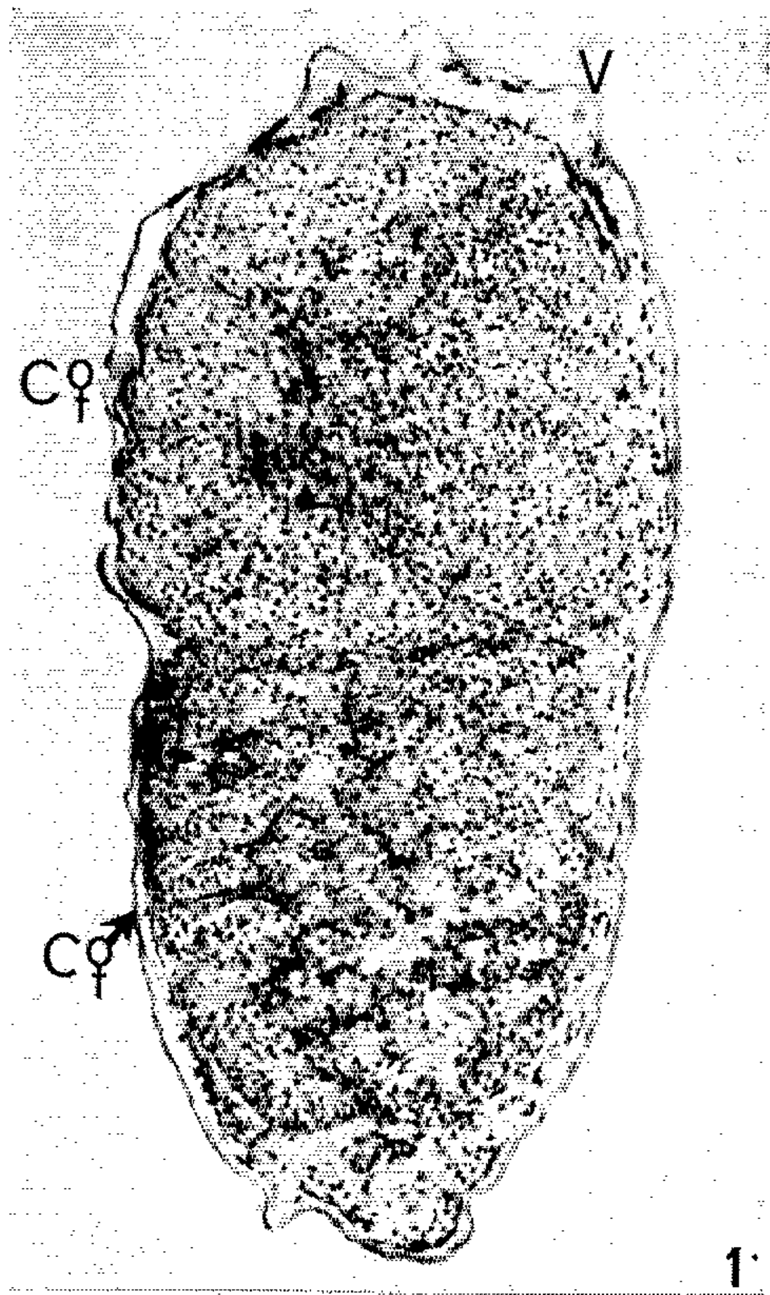
Fig. 1. — Les gonades, soudées l'une à l'autre, sont enveloppées dans un fragment de membrane vitelline (V). Dans l'ovaire, le cortex (C ♀) bourré d'ovocytes recouvre une medulla dense sans structure définie. La gonade mâle est transformée en ovotestis par l'ovaire; elle montre une importante prolifération corticale (C ⚥) de l'épithélium germinatif sous la forme de lobes corticaux plus ou moins fertiles qui s'enfoncent dans la medula de structure mâle. (G × 110.)

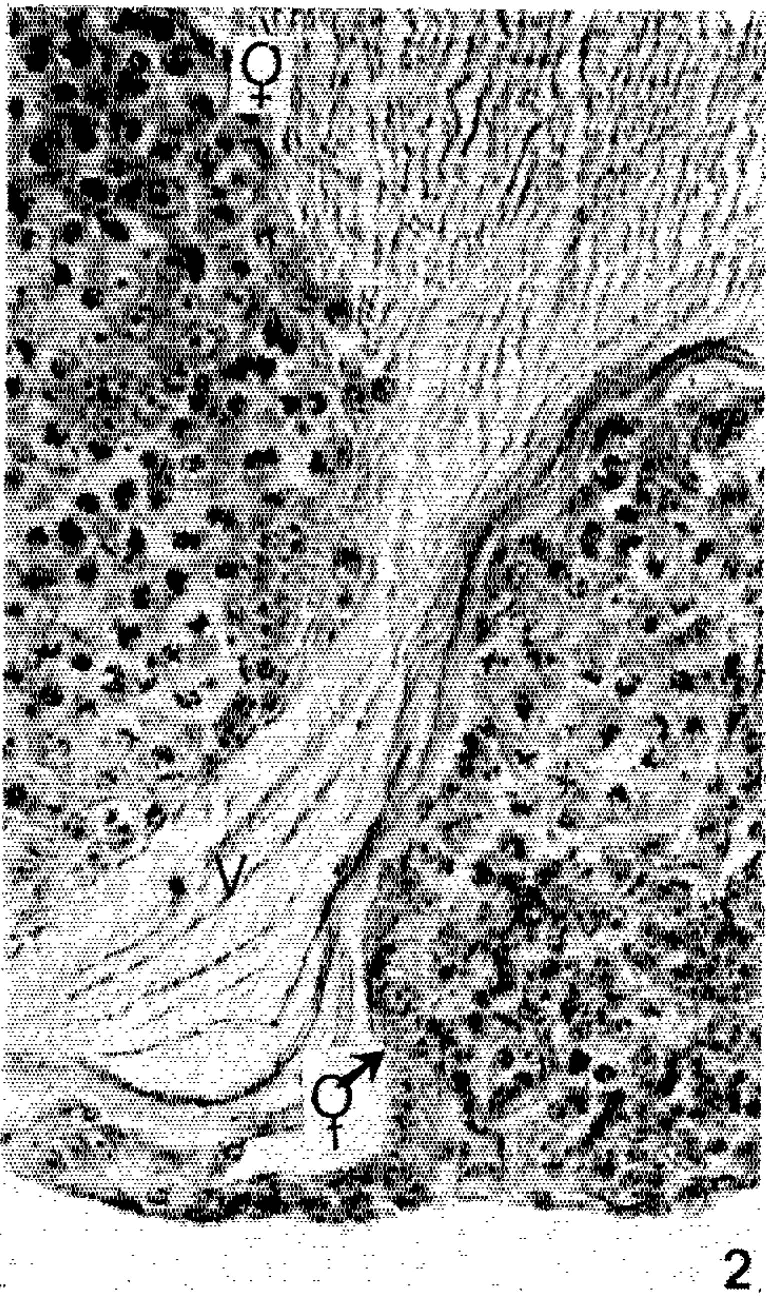
Fig. 2. — Détail d'une association dans laquelle les deux gonades sont séparées l'une de l'autre par un repli de la membrane vitelline (V). La gonade femelle se trouve dans le repli supérieur, la gonade mâle dans le repli inférieur. Le cortex de l'ovaire (♀) est bourré d'ovocytes en méiose. Dans le cortex induit sur la gonade ♂ (⚥) les cellules germinales ont évolué en ovocytes comme ceux de l'ovaire. (G × 300.)

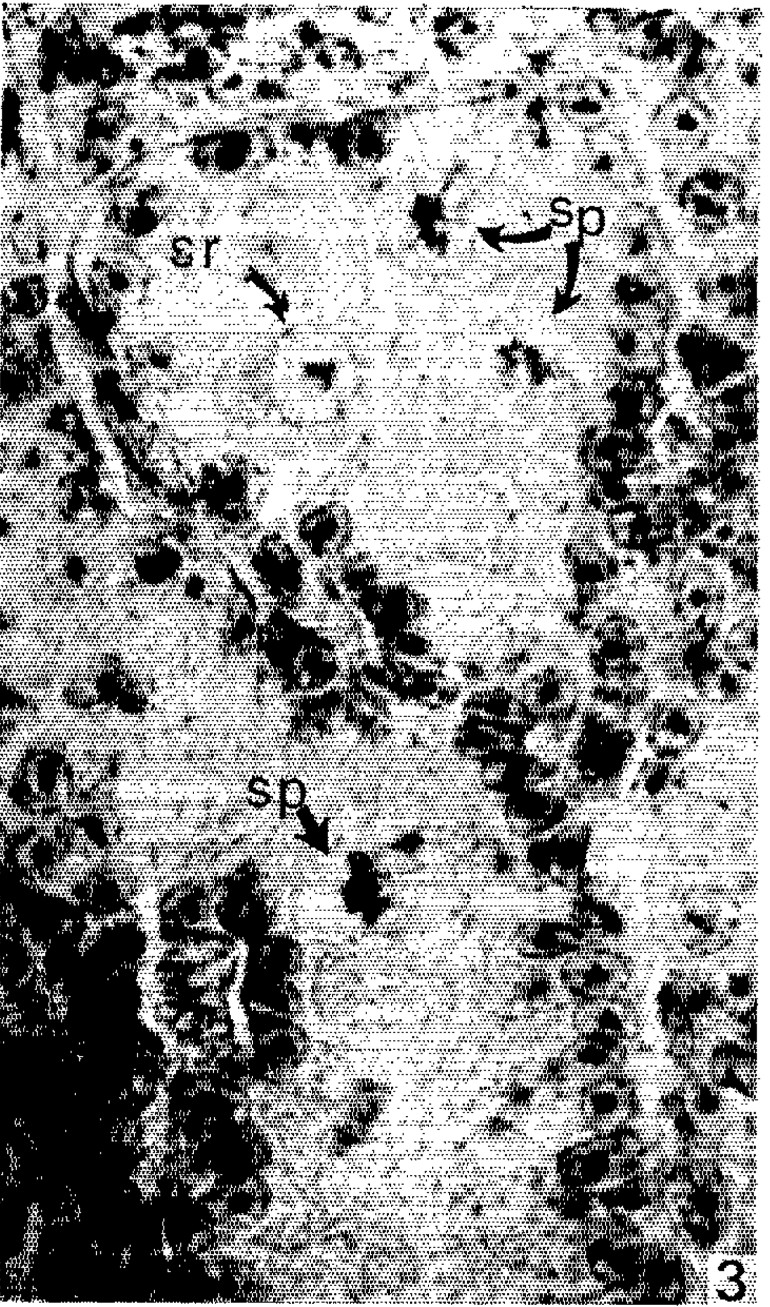
Fig. 3 et 4. — Gonades embryonnaires de Caille prélevées à 10 jours et demi d'incubation et cultivées 14 jours.

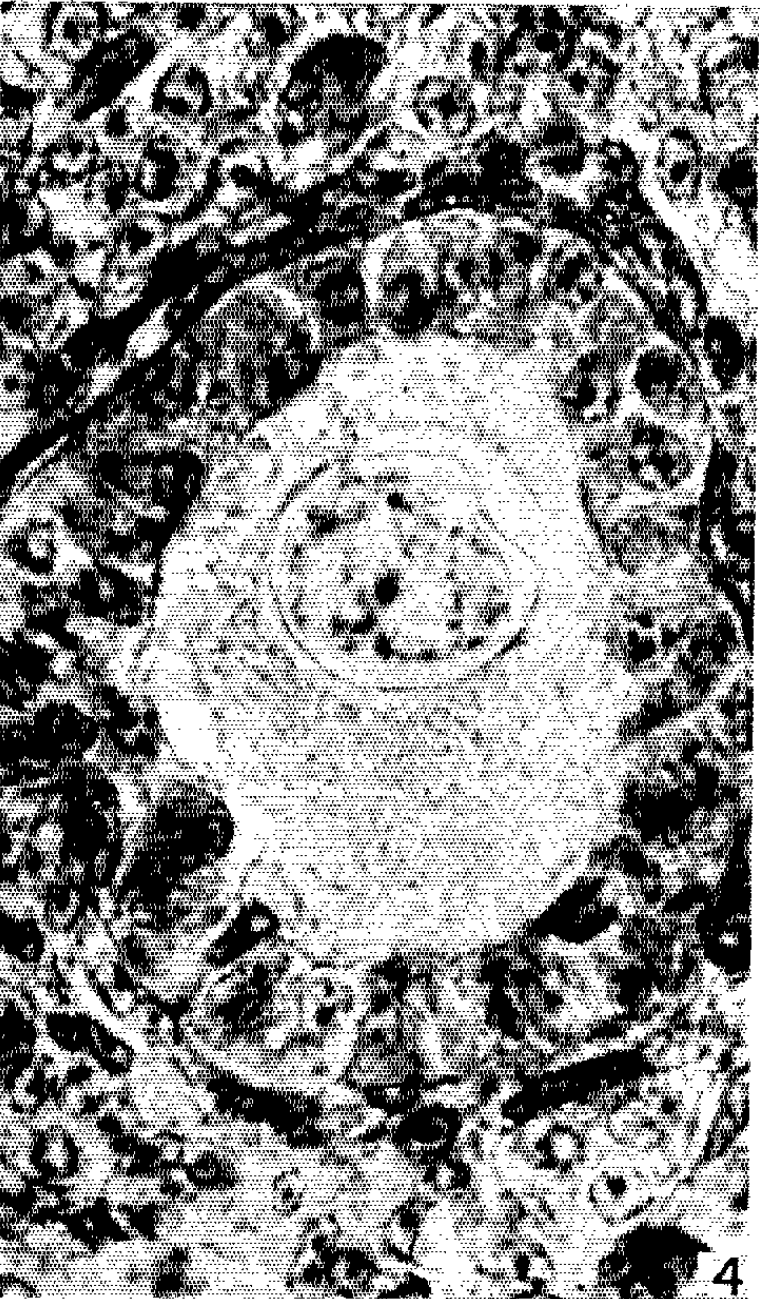
Fig. 3. — Détail de deux ampoules testiculaires dans lesquelles on distingue des spermatogonies : l'une est au repos (sr), deux autres évoquent des figures préméiotiques (sp). (G × 850.)

Fig. 4. — Détail d'un follicule primaire différencié dans le cortex d'un ovaire. (G × 850.)


V
C♀
C⚥
1


♀
V
⚥
2


sr
sp
sp
3


4

Il était intéressant d'étudier la différenciation sexuelle des gonades de l'embryon de Caille pour les deux raisons suivantes : le développement embryonnaire s'effectue chez cette espèce de Gallinacé en 16 jours. La Caille atteint la maturité sexuelle 6 semaines après l'éclosion.

Matériel et Méthodes. — Les gonades embryonnaires de Caille *Coturnix coturnix* sont prélevées entre 5 et 11 jours d'incubation. Elles sont cultivées dans un fragment de membrane vitelline de l'œuf de Poule non incubé selon la modification apportée par Ét. Wolff (1961) [3], à la technique de culture d'organes embryonnaires d'Ét. Wolff et K. Haffen (1952) [4]. La durée de culture varie entre 6 et 22 jours.

A. Différenciation sexuelle normale. — 1° *Gonades indifférenciées.* — Le sexe des embryons de Caille devient prévisible entre 6 et 7 jours d'incubation. Le critère est basé sur la différenciation morphologique des gonades : symétrie mâle et légère asymétrie femelle. En coupe la distinction est encore difficile à ce stade. A 7 jours d'incubation, les cordons testiculaires commencent à s'organiser dans la medulla mâle, mais l'épithélium germinatif de la gonade gauche est souvent aussi épais que celui qui recouvre la medulla très dense de la gonade femelle.

Les gonades, prélevées entre 5 et 7 jours d'incubation, se différencient selon leur sexe génétique dès l'âge de 5 jours (18 mâles et 9 femelles). Après 6 à 8 jours de culture, les gonades mâles sont différenciées en testicules typiques. Des lambeaux aplatis d'épithélium germinatif subsistent dans certains cas. Les gonades gauches femelles évoluent en ovaires : un épais cortex recouvre une medulla dense dépourvue de lacunes. La gonade droite femelle régresse *in vitro* comme elle le fait *in vivo*. Sa structure rappelle celle de la médullaire d'un ovaire.

Des cellules germinales, au repos ou en mitose, sont présentes dans les ampoules testiculaires et dans les gonades droites femelles. Dans le cortex ovarien, toutes les ovogonies ont évolué en ovocytes et sont en prophase de méiose.

2° *Gonades différenciées.* — Les testicules et les ovaires, explantés entre 9 et 11 jours d'incubation, continuent leur différenciation. Après 14 jours de culture, les ampoules testiculaires très dilatées contiennent des spermatogonies. Cependant, le noyau de quelques-unes d'entre elles présente une chromatine filamenteuse qui évoque des figures préméiotiques (*fig.* 3). Dans le cortex ovarien, des ovocytes continuent leur accroissement et s'entourent de follicules primaires (*fig.* 4).

B. Modification de la différenciation sexuelle des gonades males, cultivées en association avec des gonades femelles. — Deux gonades gauches, âgées de 5 à 6 jours, provenant d'embrons différents, sont mises en parabiose à la surface du milieu de culture. Dans sept expériences, une gonade présumée femelle de 7 jours a été associée à une gonade indifférenciée de 5 jours. Les gonades sont, soit placées en contact direct,

soit séparées l'une de l'autre par une membrane vitelline. Les gonades droites partenaires, cultivées isolément, servent de témoins pour le diagnostic du sexe génétique.

Les 22 associations réalisées ont donné les combinaisons suivantes :

4 couples femelles;

4 couples mâles;

14 couples femelles-mâles.

Dans les couples hétérosexués, la gonade femelle est un ovaire caractéristique, la gonade mâle est féminisée. Cette féminisation se manifeste surtout dans l'épithélium germinatif qui évolue en cortex ovarien (*fig.* 1). Dans ce cortex induit, les cellules germinales ont évolué en ovocytes : ils sont en prophase de méiose comme ceux du cortex femelle (*fig.* 2). Le contact intime entre les deux gonades n'est pas nécessaire pour obtenir cette transformation. La sécrétion de l'ovaire diffuse à travers la membrane vitelline qu'on a pris soin d'interposer entre l'ovaire et le testicule.

Nous projetons d'étudier l'évolution ultérieure de ces ovocytes induits *in vitro*. Des expériences actuellement en cours, qui consistent à greffer plusieurs fois de suite une gonade mâle intersexuée de Caille dans le cœlome d'un embryon de Poulet, montrent que des follicules primaires se forment dans le cortex de l'ovotestis.

CONCLUSIONS. — Les gonades indifférenciées de l'embryon de Caille effectuent leur différenciation sexuelle conformément à leur sexe génétique en ovaires ou en testicules caractéristiques.

L'association de gonades hétérosexuées détermine la féminisation du partenaire mâle. La sécrétion de l'ovaire agit essentiellement sur l'épithélium germinatif mâle qui se différencie en cortex et sur les cellules germinales qu'il contient : celles-ci se transforment en ovocytes et entrent en méiose.

La comparaison des résultats obtenus chez l'embryon de Caille à ceux déjà connus chez les embryons de Canard et de Poulet, permet de dégager un fait nouveau : la rapidité de la différenciation des éléments germinaux, phénomène particulièrement net dans les ovaires et dans les ovotestis. En effet, dans les ovaires prélevés au stade indifférencié, les ovogonies sont en méiose après 6 jours de culture. Il en est de même des cellules germinales logées dans le cortex des gonades intersexuées. Dans les ovaires prélevés après le stade de la différenciation sexuelle et cultivés pendant deux semaines, les ovocytes s'accroissent et s'entourent de follicules primaires.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381.
(2) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 41, 1952, p. 184.
(3) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.
(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(*Institut d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Inhibition présynaptique dans les neurones centraux de l'Aplysie.* Note (*) de M. **Ladislav Tauc**, présentée par M. Alfred Fessard.

Fessard et Tauc ([1]) ont montré que dans certains neurones du système nerveux central de l'Aplysie ou de l'Escargot, le potentiel postsynaptique d'excitation (PPSE), observé à la suite de la stimulation d'un nerf afférent, diminue d'amplitude pendant plusieurs dizaines de secondes s'il est précédé d'une stimulation d'un autre nerf afférent. Ce phénomène peut être désigné sous le nom d'inhibition hétérosynaptique. La mise en évidence dans la partie centrale du ganglion abdominal de l'Aplysie (*Aplysia depilans* et *Aplysia punctata*) d'un groupe de cellules aux propriétés identiques (*fig.* 1A) montrant l'inhibition hétérosynaptique avec une intensité particulière, a permis d'analyser le mécanisme de ce phénomène.

Les cellules, aisément identifiables d'une préparation à l'autre, sont pénétrées par des électrodes intracellulaires et l'activité spontanée du « spike » bloquée par application d'un courant transmembranaire hyperpolarisant. L'un des nerfs (siphonal, génital ou branchial) ou l'un des connectifs (gauche ou droit) est stimulé toutes les 10 s donnant ainsi dans la cellule étudiée le PPSE-test. Le stimulus conditionnant, intercalé entre deux PPSE-tests de la série, a été constitué le plus souvent par un train de 2 à 12 stimulus appliqué sur un autre nerf que celui donnant le PPSE-test. L'effet direct du stimulus conditionnant se traduit dans la cellule par l'apparition des PPSE résultant de l'activation des voies stimulées, souvent suivie d'une inhibition de longue durée ([2]). De plus, le stimulus conditionnant déprime l'amplitude du PPSE-test qui ne récupère son amplitude originelle qu'après plusieurs minutes (*fig.* 1B). L'ampleur de la dépression et la durée de récupération du PPSE-test dépendent, dans certaines limites, de l'intensité du stimulus conditionnant (graphique, *fig.* 1). La durée de récupération varie entre quelques dizaines de secondes et quelques dizaines de minutes. L'analyse du phénomène a montré que la diminution de l'amplitude du PPSE-test ne résulte pas du changement des propriétés du neurone postsynaptique car l'effet du stimulus conditionnant sur la conductance et l'excitabilité de la membrane est beaucoup plus bref que la durée de l'inhibition hétérosynaptique.

L'inhibition hétérosynaptique peut apparaître spontanément; on observe parfois, en l'absence d'une stimulation conditionnante, une diminution passagère du PPSE-test, celle-ci étant précédée sur l'enregistrement intracellulaire d'une « onde conditionnante spontanée » (*fig.* 2). Cette dernière est probablement formée d'une sommation de PPSE répétés, résultant de l'activation d'un interneurone qui affecte en même temps les structures présynaptiques.

Le caractère présynaptique de l'inhibition hétérosynaptique est clairement démontré par l'action du stimulus conditionnant sur le PPSE-test produit par l'activation d'une seule fibre présynaptique. Un tel PPSE peut être obtenu dans le groupe des cellules étudiées par la stimulation liminaire du connectif droit; c'est donc un PPSE unitaire et monosynaptique qui apparaît en « tout ou rien »; il présente une constance de délai et est capable de suivre de grandes fréquences de stimulation [*cf.* ([3])].

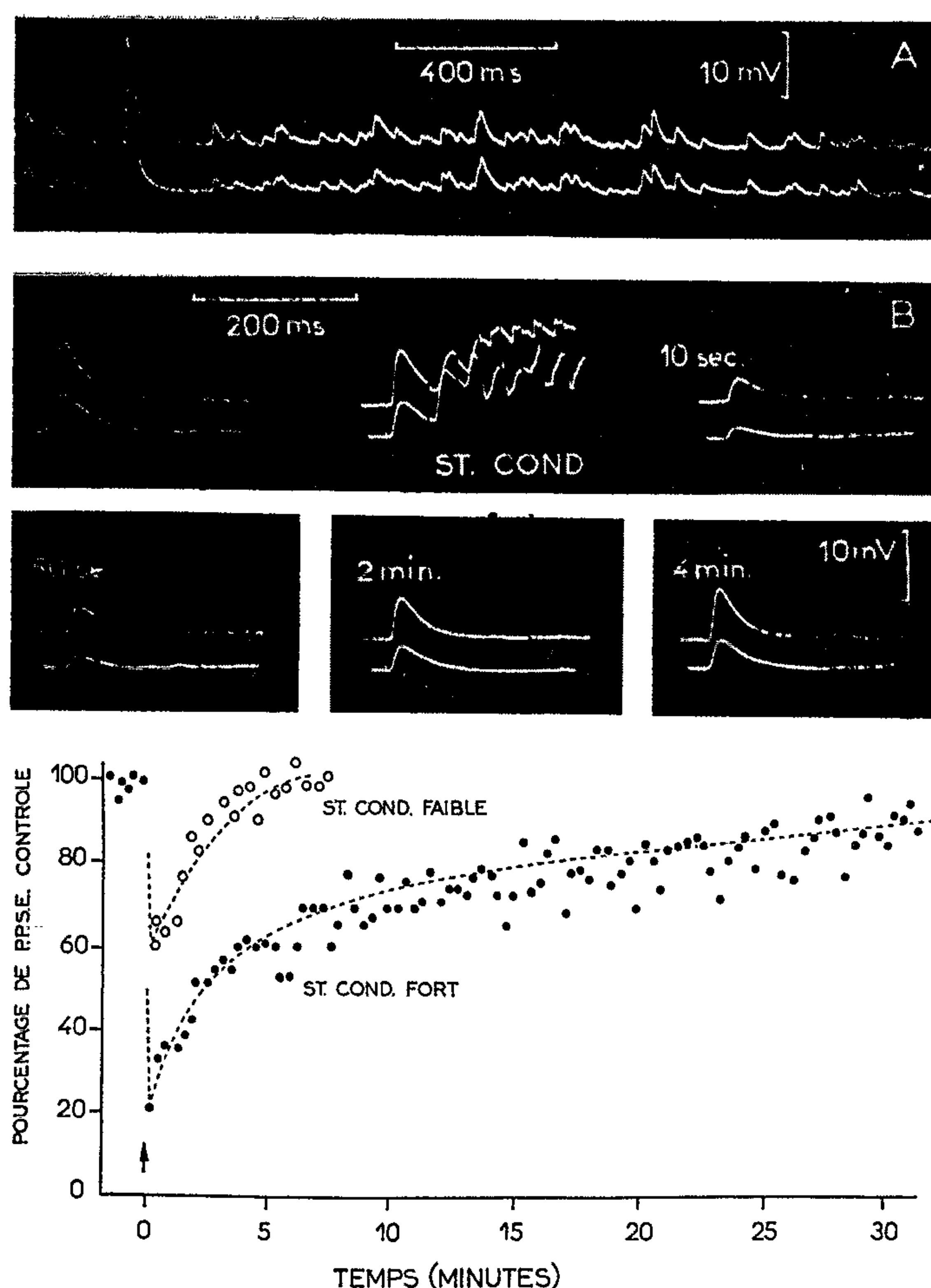


Fig. 1 (A et B). — Enregistrements simultanés dans deux cellules de la partie centrale du ganglion abdominal. En A, la stimulation du nerf siphonal montre des PPSE composites suivis de PPSE unitaires provenant de l'activation des interneurones communs aux deux cellules. En B, les PPSE-tests, qui apparaissent à la suite d'une stimulation du nerf branchial, sont considérablement déprimés si l'on applique un train bref de stimulus sur le nerf génital. Le PPSE-test est présenté toutes les 10 s. Après une stimulation conditionnante, la récupération est illustrée par des enregistrements choisis aux temps indiqués.

Le graphique du bas représente les courbes de l'inhibition hétérosynaptique exprimées en pourcentage de l'amplitude du PPSE avant la stimulation conditionnante. Le stimulus-test a été appliqué au nerf branchial et les stimulus conditionnants faible (2 stimulus) et fort (16 stimulus) ont été appliqués au nerf siphonal. La récupération du PPSE-test à la suite d'une stimulation conditionnante forte n'est pas encore totale après 30 mn.

Le stimulus conditionnant affecte le PPSE unitaire comme un PPSE composite : il déprime son amplitude sans modifier sa durée. Il peut même complètement supprimer le PPSE-test pendant quelques dizaines de secondes (*fig.* 3). Le stimulus conditionnant affecte donc la fibre présynaptique de la voie test en diminuant l'efficacité de son action

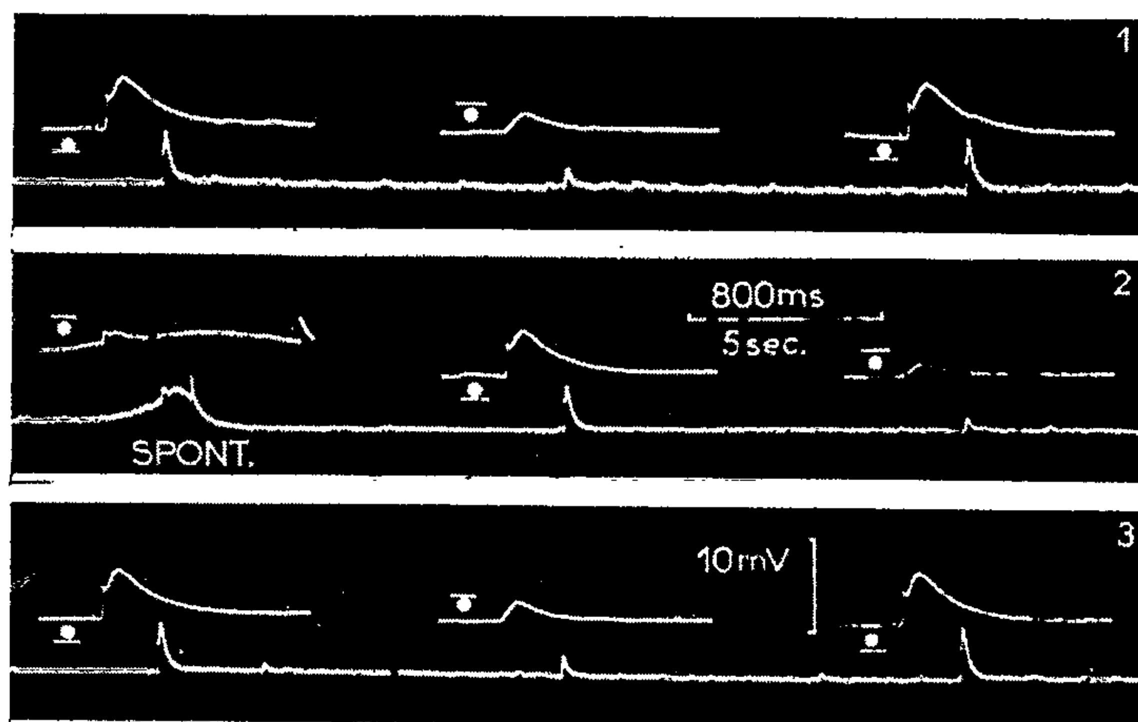


Fig. 2. — L'effet inhibiteur d'une « onde conditionnante spontanée » (spont. en 2) sur un PPSE provenant de la stimulation du nerf siphonal; la polarité du stimulus a été renversée à chaque présentation afin d'éviter les modifications d'excitabilité du nerf et la polarisation des électrodes de stimulation. Pour une polarité, la réponse synaptique est précédée par un potentiel antidromique dont l'amplitude n'a pas été affectée, montrant ainsi que la dépression du PPSE ne résulte pas des modifications des propriétés physiques de la membrane postsynaptique. Le PPSE-test a été présenté toutes les 10 s. Le tracé inférieur représente l'enregistrement continu à vitesse plus lente.

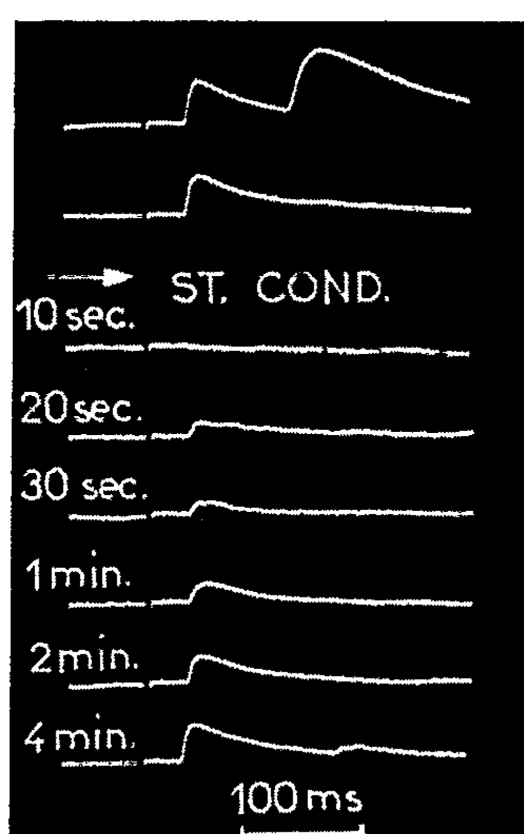


Fig. 3. — L'inhibition hétérosynaptique observée sur un PPSE unitaire et monosynaptique provenant de la stimulation liminaire du connectif droit; le stimulus conditionnant a été appliqué au nerf branchial. Notons que la durée du PPSE n'a pas été modifiée.

synaptique. L'inhibition hétérosynaptique chez l'Aplysie est ainsi un phénomène présynaptique essentiellement similaire à l'inhibition présynaptique observée dans la moelle des Vertébrés [(4), (5)] mais de beaucoup plus longue durée. Elle rappelle par certains de ses paramètres — et malgré les effets résultants opposés — la facilitation hétérosynaptique observée récemment par Kandel et Tauc (3) dans la cellule dite « géante » de ce même ganglion. Dans cette cellule, le stimulus conditionnant augmente l'amplitude du PPSE-test pendant une durée comparable à celle de l'inhibition présynaptique. Il est important de noter que l'inhibition et la facilitation hétérosynaptiques apparaissent dans des cellules de types pharmacologiques différents recevant des fibres afférentes elles aussi de types différents [*cf.* (6)]. En conséquence, une cellule ne peut montrer qu'un seul type de réponse hétérosynaptique : facilitation ou inhibition, mais jamais les deux ensemble.

L'inhibition présynaptique semble chez l'Aplysie être le privilège d'un petit groupe de neurones. Elle réduit l'efficacité de certaines voies synaptiques pour de longues périodes de temps et peut donc être considérée, comme il a été suggéré pour la facilitation hétérosynaptique (3) comme un des éléments d'une « mémoire à court terme ».

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) A. Fessard et L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 277.
(2) L. Tauc, *Arch. ital. Biol.*, 96, 1958, p. 78.
(3) E. Kandel et L. Tauc, *Nature*, 202, 1964, p. 145.
(4) K. Frank et M. G. F. Fuortes, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 39.
(5) J. C. Eccles, *The physiology of synapses*, Springer-Verlag O. H. G., Berlin-Göttingen-Heidelberg, 316 pages.
(6) H. M. Gerschenfeld et L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 1964 (sous presse).

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Applications d'un procédé électromagnétique à l'étude graphique de mouvements et de déplacements.* Note (*) de M. **Jean Bisconte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il est possible de détecter des mouvements de très faible amplitude en fixant sur l'animal ou l'organe dont on veut étudier l'activité, un microaimant dont les déplacements sont générateurs de courants induits dans une bobine d'induction. Ces courants sont dirigés, après amplification, vers un complexe « oscillographe-enregistreur ».

1. Principe, lois générales, conséquences pratiques. — Le dispositif réalisé est basé sur le principe de l'induction électromagnétique (Faraday); rappelons que le déplacement relatif d'un aimant et d'une bobine d'induction engendre une force électromotrice, pouvant se traduire par une déflexion sur un tracé oscillographique.

a. Dès que le flux cesse de varier (condition pratiquement réalisée lors de l'immobilité de l'organe ou de l'animal), la déflexion s'annule et le tracé rejoint la ligne zéro.

b. La loi de Lenz permet d'autre part de connaître la direction du déplacement d'après le signe de la déflexion (positif, négatif).

c. La quantité totale d'électricité correspondant à une variation de flux de Φ_1 à Φ_2 est donnée par la relation

$$Q = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{r};$$

Q, quantité totale d'électricité;
r, résistance du circuit.

Cette formule peut également s'écrire sous la forme

$$it = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{r};$$

i, intensité du courant électrique;
t, durée de la variation de flux de Φ_1 à Φ_2.

On peut déduire de ces relations que, pour une variation de flux déterminée, l'intensité du courant d'induction, et par conséquent l'amplitude de la déflexion du tracé, seront d'autant plus élevées que la variation de flux sera plus brève (c'est-à-dire que le mouvement de l'animal ou de l'organe sera plus brusque, plus saccadé).

2. Description de l'un des dispositifs réalisés, appliqué a l'actographie de *Blatta orientalis*. — *a. Les aimants* utilisés sont des microaimants forgés en Ticonal 600 (Allevard-Ugine) qui, dans le cadre de cette application, ont un volume de 2 mm³. Leur fixation sur l'Insecte se fait à l'aide de colle végétale ou synthétique.

b. Les bobines d'induction à l'intérieur desquelles évoluent les Blattes sont faites en fil de cuivre émaillé 8/10, sur mandrin circulaire de diamètre 40 mm et longueur 120 mm.

c. Les amplificateurs sont du type universel de marque Racia, modèle 62, pouvant être utilisés groupés par 4 sur panneau 6 unités au standard américain, ou en coffrets indépendants. Leur alimentation haute, basse tension, est réalisée par les ensembles M_2 ou M du même fabriquant.

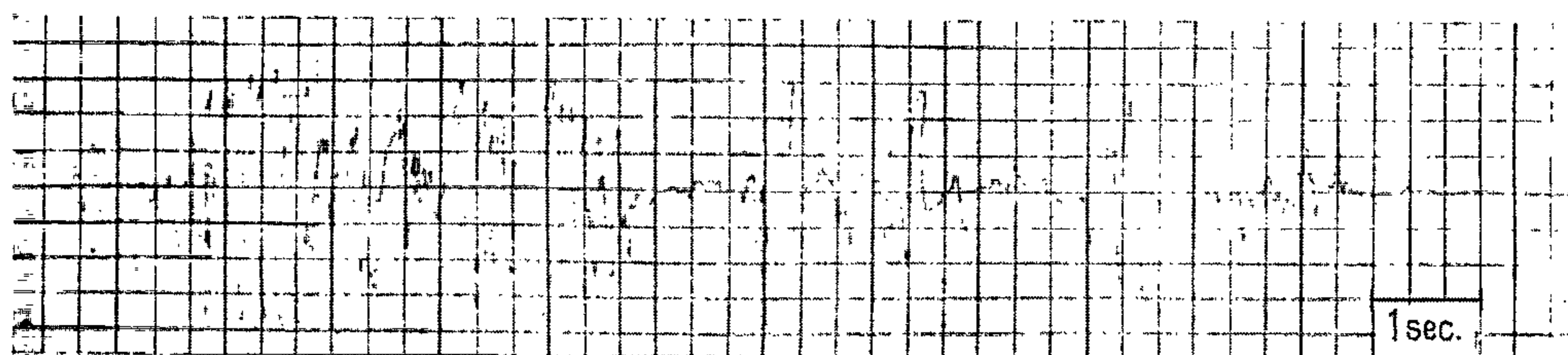


Fig. 1. — Premier exemple de tracé obtenu :
Étude d'un type d'activité (déroulement rapide : 15 mm/s).

d. L'oscillographe est soit un galvanomètre à scripteur, soit un oscilloscope cathodique.

e. L'enregistrement peut être graphique ou photographique.

3. Quelques applications et développements. — *a. L'actographie* permanente et automatique est réalisable dans des milieux aussi différents que les milieux aérien, terrestre et aquatique, pour des animaux évoluant soit à l'extérieur de la bobine détectrice, soit à l'intérieur. Dans ce dernier cas, l'animal se déplaçant dans un champ uniforme, le mouvement et son expression graphique conservent entre eux des relations qualitatives et quantitatives définies, qui ne varient pas d'un point à l'autre du champ; cette propriété rend possible une intégration de l'activité (densitométrie optique à partir des enregistrements sur papier, ou intégration directe par intégrateur électronique Racia.

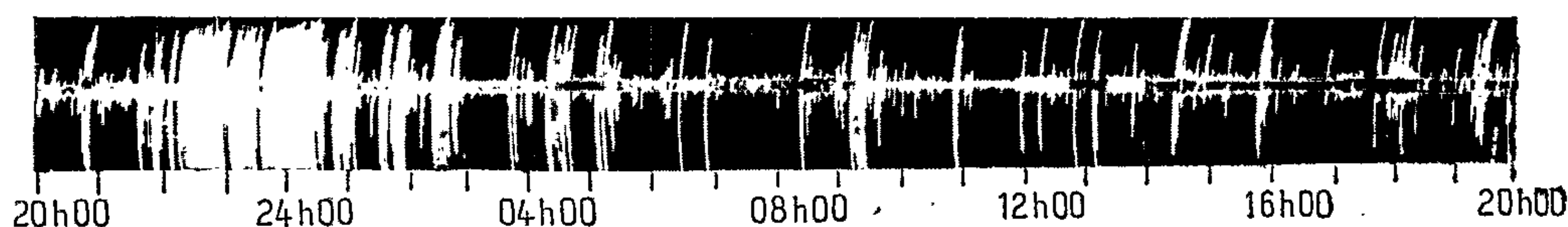


Fig. 2. — Deuxième exemple de tracé obtenu :
Distribution dans le temps de niveaux d'activité (déroulement lent).

b. L'étude du comportement d'animaux marqués peut être conduite sur des individus isolés, ou faisant partie d'une société, et quel que soit leur mode de locomotion. Cette méthode peut s'appliquer également à des milieux étendus et de configuration complexe, moyennant par exemple l'emploi de plusieurs bobines détectrices disposées en différents points de

ce milieu, soit concentriquement aux couloirs de circulation, soit à l'extérieur de ceux-ci.

c. *La myographie*, ainsi que l'étude de *micromouvements* en général (par exemple d'appendices ou d'organes : pattes, antennes, ouïes, etc.) pourraient être abordées dès la réalisation de bobines très sensibles et antiparasitées (Permalloy); il faudrait alors fixer l'aimant sur la partie mobile à étudier.

Dans le cas d'un aimant placé sur le dos de l'animal, la sensibilité est déjà telle que, sur un actogramme, la part prise dans le tracé total par des mouvements exécutés sur place (mouvements d'antennes, mandibules, abdomen, etc.) n'est pas négligeable, comparativement à celle qui revient aux déplacements proprement dits de l'animal. Pourtant, nous n'avons à faire qu'à des répercussions *indirectes* de ces mouvements : seuls ceux d'entre eux qui modifient l'équilibre dynamique du corps de l'animal sont susceptibles de produire un effet enregistrable; l'aimant dorsal est en effet solidaire des modifications même minimes, de cet équilibre.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(*Laboratoire de Psychophysiologie et de Comportement animal de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Transmission du paramètre fréquence dans le signal acoustique des hybrides* F_1 *et* $P \times F_1$, *de deux Grillons :* Teleogryllus commodus *Walker et* T. oceanicus *Le Guillou* (*Orthoptères*, *Ensifères*). Note (*) de Mlle **Yveline Leroy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

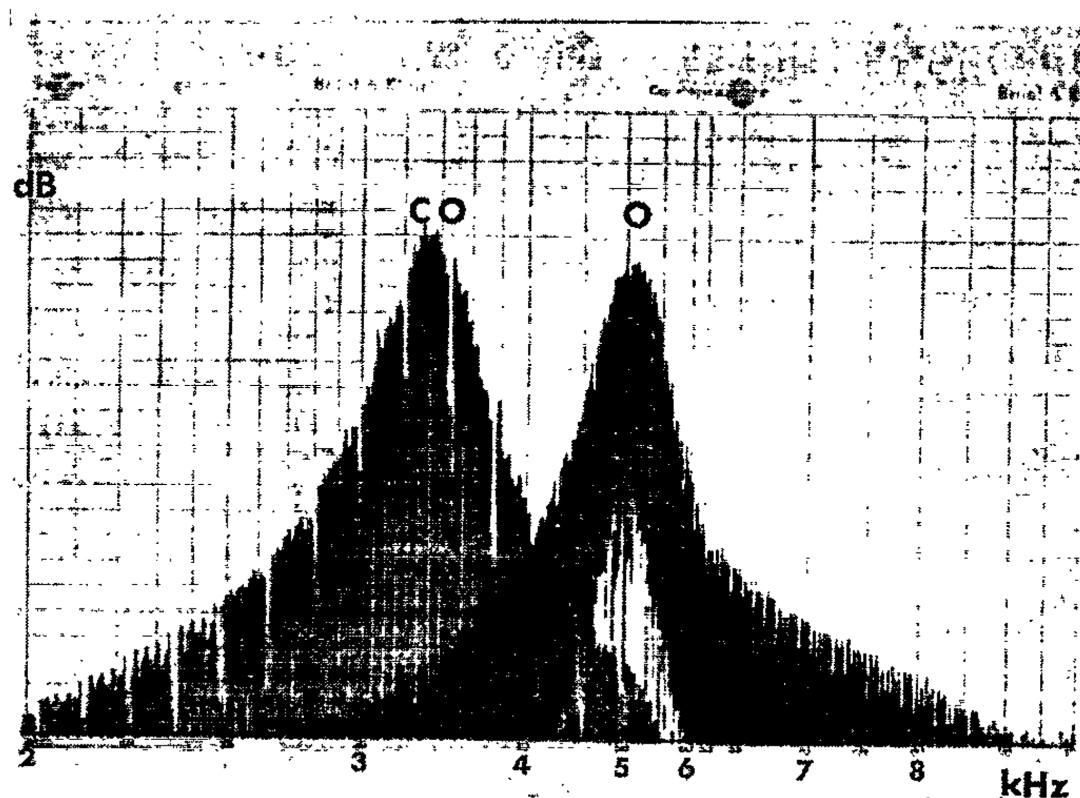
Le problème de la transmission héréditaire des caractères physiques de la morphologie du signal acoustique chez les hybrides interspécifiques des Insectes n'a été étudié, jusqu'à présent, que par le biais des modifications rythmiques. Ces études ont été consacrées à quelques Gryllides [Fulton ([1]), Hormann-Heck ([2]), Alexander ([3]), Bigelow ([4]), Leroy ([5]) et à un Acridide (Perdeck ([6])].

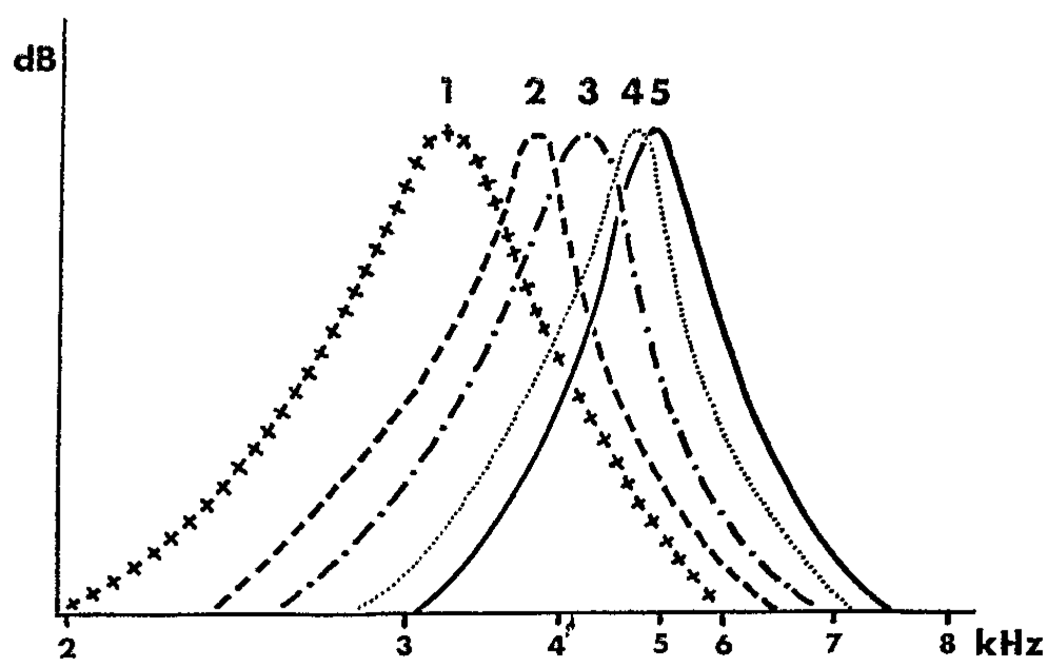
Dans une Note précédente ([5]) consacrée à l'étude des signaux sonores des hybrides de première génération issus du croisement de deux espèces de Grillons de l'hémisphère sud : *Teleogryllus commodus* Walk. et *T. oceanicus* Le Guillou, nous avons montré que non seulement les divers paramètres rythmiques (cadence, composition et durée des motifs) des signaux sonores des hybrides sont intermédiaires par rapport aux émissions acoustiques des espèces parentes, mais aussi le caractère fréquence, c'est-à-dire le nombre de périodes par seconde et donc la hauteur tonale du signal. Ces variations acoustiques vont de pair avec des modifications des appareils musicaux et notamment des râpes stridulatoires.

Poursuivant l'étude de la transmission héréditaire de la fréquence chez les hybrides de ces mêmes espèces, divers croisements ont été tentés entre différentes souches : *T. commodus* (CO), Canberra (Nouvelle-Galles du Sud), Burnley (Victoria) et Adélaïde (Australie du Sud), et *T. oceanicus* (O) : Tahiti (Polynésie française) et Brisbane (Queensland) ([7]). Les croisements suivants ont abouti à une descendance : F_1 : ♀ CO × ♂ O, ♀ O × ♂ CO; rétrocroisements : (CO.CO) × (CO.O), (O.O) × (O.CO). Tandis qu'en F_1, les adultes sont obtenus en grand nombre (plusieurs centaines) quelques individus seulement apparaissent dans les rétrocroisements, une dizaine de mâles ont été capables de striduler.

Pour l'étude des sons émis, tous les enregistrements sont réalisés à 25°C ± 1. L'analyse fréquentielle des différents types de signaux sonores (appel, cour et rivalité) des espèces parentes et des divers hybrides est faite à l'aide de trois techniques : I. approximation sur sonagrammes Kay à ± 50 Hz; II. calcul de la fréquence maximale par comptage à partir d'oscillogrammes enregistrés à grande vitesse (cette méthode étant la plus précise mais ne donnant pas l'ampleur de la plage de fréquence du signal s'il n'est pas constitué d'une fréquence absolument pure); III. repérage de la répartition des fréquences en fonction des intensités sur spectres Brüel et Kjaer (méthode qui donne une valeur exacte de la

plage spectrale) (*figure*). Les moyennes arithmétiques des valeurs obtenues sont consignées dans le tableau I.





Spectres de fréquence de (1) *T. commodus* (CO), (2) (CO.CO)×(CO.O), (3) F_1, (4) (O.O)×(O.CO), (5) *T. oceanicus* (O). [Intensité relative (dB) en fonction de la fréquence (kHz) en échelle logarithmique.]

TABLEAU I.

Valeurs moyennes des fréquences des signaux acoustiques des espèces T. commodus *et* T. oceanicus *et de leurs hybrides obtenues sur trois types de documents : sonagrammes, spectres et oscillogrammes.*

	Commodus.	*Oceanicus*	CO×O.	O×CO.	CO.CO×CO.O.	O.O×O.CO.
Sonagrammes....	3,3	4,7	3,8	3,9	3,6	4,6
Spectres.........	3,5	4,8	4,1	4,1	3,8	4,7
Oscillogrammes...	3,7	5	4,2	4,2	3,9	4,8

L'ensemble de ces résultats montre que :

— les signaux sonores de cour et de combat ont le même caractère fréquentiel que les signaux sonores d'appel sexuel (contrairement à ce qui est généralement admis pour les *Gryllus*);

— tous les hybrides de première génération ont la même fréquence et ce, quel que soit le sens de croisement;

— les hybrides de rétrocroisement ont une fréquence propre, qui n'est ni celle des F_1, ni celle d'un parent;

— les valeurs des fréquences doivent être classées dans l'ordre croissant suivant : 1° *T. commodus*; 2° (CO.CO)×(CO.O); 3° F_1; 4° (O.O)×(O.CO); 5° *T. oceanicus.*

Le caractère intermédiaire de la fréquence du signal des hybrides montre que les fréquences grave et aiguë ne sont dominantes ni l'une ni l'autre. Le sens du croisement n'influe pas sur la morphologie du caractère fréquentiel du signal des hybrides de première génération; ils sont tous identiques malgré leurs compositions différentes en hétérochromosome et cytoplasme ovulaire. L'ensemble de ces considérations et la position intermédiaire des fréquences des rétrocroisements incitent à évoquer une transmission polyfactorielle du caractère fréquentiel.

Les résultats peuvent être regroupés selon la classification des rétrocroisements en fonction de l'association des autosomes spécifiques préconisée par G. Cousin ([8]). Divers caractères biologiques et morphologiques des hybrides de Grillons ont pu être classés selon cet ordre [degré de fécondité, degré de parenté d'après la hauteur de la face : Cousin [([8]), ([9])], vitesse de développement des œufs : P. Grellet ([10])].

Cette classification tenant compte de l'association théorique des autosomes, permet de regrouper les hybrides en trois catégories selon qu'ils renferment : 3/4, 1/2 ou 1/4 des autosomes d'une des espèces et, en proportion inverse, les autosomes de l'autre espèce. Dans le tableau II sont consignées les diverses possibilités d'hybridation réalisables entre les espèces *T. commodus* et *T. oceanicus.*

Tableau II.

Classification théorique des hybrides d'après les proportions relatives en autosomes.
(Sont soulignés les hybrides et espèces dont les signaux sonores ont été analysés.)

	Combinaisons possibles.			
Commodus...	CO.CO×CO.CO	–	–	–
Backcross....	CO.O×CO.CO	O.CO×CO.CO	CO.CO×O.CO	CO.CO×CO.O
F_1 et F_2......	CO.CO×O.O	CO.O×CO.O	CO.O×O.CO	–
	O.CO×CO.O	O.CO×O.CO	O.O×CO.CO	–
Backcross....	O.CO×O.O	CO.O×O.O	O.O×CO.O	O.O×O.CO
Oceanicus....	OO×O.O	–	–	–

Les résultats obtenus et exprimés dans le tableau I et la figure, semblent se conformer à cette interprétation démontrant ainsi la dépendance polyfactorielle de la fréquence.

A titre de vérification, une étude parallèle a été menée sur les hybrides de deux autres espèces de Grillons originaires de l'Amérique du Sud (7) *G. peruviensis* Sauss. et *G. argentinus* Sauss. Les résultats sont de même nature aussi bien pour la fréquence que pour les autres paramètres acoustiques.

Les signaux sonores étant innés et sous la dépendance de centres nerveux [Huber (11)] contrôlant le complexe neuromusculaire de l'appareil de stridulation, il s'ensuit que les modifications d'expression acoustique apparaissant chez les individus hybrides de composition chromosomique nouvelle, ne sont que le reflet de variations des centres nerveux dont la structure topographique et le fonctionnement sont eux-mêmes sous dépendance polyfactorielle.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) B. B. FULTON, *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 26, 1933, p. 568.
(2) S. VON HÖRMANN-HECK, *Z. F. Tierpsychol.*, 14, 1957, p. 137.
(3) R. D. ALEXANDER, *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 50, 1957, p. 584.
(4) R. S. BIGELOW, *Can. J. Zool.*, 38, 1960, p. 509.
(5) Y. LEROY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 268.
(6) A. C. PERDECK, *Behaviour.*, 12, 1957, p. 1.
(7) Les grillons nous ont été procurés par les Professeurs G. Cousin, T. O. Browning, T. W. Hogan, ainsi que par Mlle Gall et M. Vaucher.
(8) G. COUSIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1178.
(9) G. COUSIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 2004.
(10) P. GRELLET, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 95, n° 4, 1961, p. 613.
(11) F. HUBER, *Z. Vergl. Physiol.*, 44, 1960, p. 60.

(*Laboratoire de Biologie animale, S.P.C.N.*,
12, *rue Cuvier, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A.*,
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Inhibition de l'action hypercalcémiante de la parathormone par l'actinomycine* D. Note (*) de MM. **Gérard Milhaud, Mohsen S. Moukhtar, A. George Cherian** et Mlle **Anne-Marie Pérault**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez le rat thyroparathyroïdectomisé, l'actinomycine D inhibe complètement l'hypercalcémie consécutive à l'administration de parathormone; elle provoque une hypocalcémie lorsqu'elle est administrée en l'absence de parathormone.

L'hypercalcémie consécutive à l'administration de la parathormone est un phénomène bien connu et utilisé pour le dosage des préparations hormonales. Cette hypercalcémie s'explique généralement par une action de l'hormone, située au niveau de l'os ([1]) et dont le mécanisme biochimique est contreversé; il impliquerait, soit une surproduction d'acide citrique ([2]) ou d'acide lactique ([3]), soit une activation de la déshydrogénase isocitrique ([4]). Dans tous les cas, il était intéressant de savoir si l'actinomycine D qui est réputée inhiber la synthèse protéique en agissant sur la formation du RNA messager [([5]), ([6])], modifie ou non l'effet hypercalcémiant de la parathormone.

Partie expérimentale. — Les animaux utilisés sont des rats mâles Wistar C. F., âgés de 40 jours et pesant environ 80 g. La thyroparathyroïdectomie est pratiquée pour assurer une baisse durable de la calcémie ([7]). Trois jours après l'opération, les animaux dont la calcémie, mesurée au spectrophotomètre à flamme est comprise entre 50 et 70 mg/l, sont répartis en quatre groupes de quatre rats. Les animaux de chacun de ces groupes reçoivent respectivement :

Groupe I : le solvant de l'actinomycine D et le solvant de la para thormone;

Groupe II : l'actinomycine D ([8]) et le solvant de la parathormone;

Groupe III : le solvant de l'actinomycine D et la parathormone ([9]);

Groupe IV : l'actinomycine D et la parathormone.

Les animaux jeûnent pendant toute la durée de l'expérience, mais boivent librement de l'eau distillée. Au temps 0 de l'expérience, ils reçoivent, en injection intrapéritonéale, 3,2 mg de mannitol additionnés ou non de 80 μg d'actinomycine D ([10]); 6 h plus tard, ils reçoivent par voie sous-cutanée, 25 unités U. S. P de parathormone ou 0,25 ml du solvant de la parathormone. La calcémie est dosée au spectrophotomètre à flamme aux temps 12 et 18 h. Des expériences antérieures ont montré que les solvants de l'actinomycine et de la parathormone n'influençaient pas la calcémie. La comparaison entre les groupes a été effectuée à l'aide du test de variance de Fischer ([10]).

Résultats. — Le tableau rapporte pour chaque groupe, la calcémie moyenne aux temps 12 et 18 h. Il ressort de ce tableau que, après 12 h comme après 18 h :

L'actinomycine D supprime complètement l'action hypercalcémiante de la parathormone de façon hautement significative (P < P 0,001);

La parathormone provoque l'hypercalcémie attendue (P < P 0,001);

L'actinomycine D en l'absence de parathormone fait baisser la calcémie d'une façon qui est significative (P < P 0,05) après 12 h, mais qui ne l'est plus après 18 h.

Groupes.	Actinomycine D.	Parathormone.	Calcémie moyenne (mg/l) au temps 12 h.	au temps 18 h.
I	—	—	47,5 (*)	45,9 (*)
II	+	—	39,6	42,2
III	—	+	67,9	61,6
IV	+	+	45,4	47,2

(*) L'erreur type de la moyenne pour le temps 12 h est 2,289 et pour le temps 18 h, 2,419.

Discussion et Conclusion. — Il ressort nettement des résultats précédents que l'actinomycine D, à la dose de 80 μg inhibe complètement pendant 18 h, l'action hypercalcémiante de la parathormone chez le rat thyroparathyroïdectomisé. Étant donné que l'actinomycine D bloque la synthèse du RNA [(5), (6)], il est fort probable que l'action hypercalcémiante de la parathormone est liée à la formation ou à l'activation du RNA ou de protéines qui sont inhibées par l'actinomycine D. En l'absence de parathormone, l'action de l'actinomycine D, 12 h après son injection, se traduit par une aggravation de l'hypocalcémie du rat thyroparathyroïdectomisé. Un tel phénomène pourrait résulter d'une interférence entre l'actinomycine D et la parathormone produite par des parathyroïdes accessoires [(12), (13)].

Dans nos conditions expérimentales, l'action de la parathormone sur l'absorption intestinale du calcium [(14), (15)] ne peut pas se manifester puisque les animaux jeûnent depuis 6 h au moment de l'administration de la parathormone. L'action de la parathormone au niveau du rein aboutit à doubler l'excrétion urinaire du calcium chez le rat thyroparathyroïdectomisé traité à la parathormone (7). Mais étant donné la faible importance de la calciurie chez le Rat [la calciurie V_u passe de 0,98 mg/jour chez le rat thyroparathyroïdectomisé non traité à 2,17 mg/jour chez le rat thyroparathyroïdectomisé traité à la parathormone (7)], on conçoit difficilement que l'excrétion urinaire intervienne dans l'hypercalcémie induite par la parathormone et dont l'origine serait osseuse.

La rédaction de cette Note était terminée lorsque nous avons eu connaissance du très récent travail de Rasmussen et coll. (16) qui utilisent un protocole expérimental quelque peu différent du nôtre. Ils injectent 150 μg d'actinomycine D au rat parathyroïdectomisé, puis 2 h après, de la parathormone. Ils observent au bout de 6 h une hypercalcémie nette, bien

que plus faible que celle de l'animal qui n'a pas reçu d'actinomycine D et transitoire puisqu'elle retombe à la valeur initiale au bout de 27 h. Ils ne constatent aucun effet de l'actinomycine D utilisée à dose beaucoup plus faible au niveau du rein et ils en concluent que l'actinomycine D inhibe l'action de la parathormone au niveau de l'os.

Des expériences en cours devraient permettre d'établir l'effet de l'actinomycine D sur l'ensemble des paramètres du métabolisme calcique mesurés simultanément chez le Rat ([17]).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) F. C. Mc Lean et W. Bloom, *Arch. Path.*, 32, 1941, p. 315.

([2]) W. F. Neuman, H. Firschein, P. S. Chen, B. J. Mulryan et V. Di Stefano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3863.

([3]) A. B. Borle, N. Nichols et G. Nichols, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1206.

([4]) J. W. Hekkelman, in *Bone Metabolism and the Action of Parathyroïd extract*, 1963 (*Thèse*, Leiden).

([5]) A. Korner et J. Munro, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 11, 1963, p. 235.

([6]) A. B. Pardee et L S. Prestidge, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 412.

([7]) J. P. Aubert, A. G. Cherian, M. S. Moukhtar et G. Milhaud, *Biochem. Pharm.*, 13, 1964, p. 31.

([8]) La préparation d'actinomycine employée est la lyo-meractinomycine qui contient 40 mg de D-mannitol par milligramme d'actinomycine D. Elle a été fournie par les Laboratoires Merck Sharp et Dohme, France.

([9]) La parathormone a été fournie par les Laboratoires Eli Lilly et Co, Indianapolis, U. S. A. Le solvant de la parathormone utilisé est celui de F. Bronner (*Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 24, 1962, p. 265).

([10]) Des essais antérieurs ont montré que, dans nos conditions expérimentales, la dose de 200 μg d'actinomycine D est une dose léthale tandis que la dose de 40 μg d'actinomycine D ne bloque que partiellement l'action de la parathormone.

([11]) N. T. J. Bailey, in *Statistical Methods in Biology*, W. S. Bullough, Univers. Press, 1959.

([12]) J. H. Van Dyke, *Anat. Rec.*, 134, 1959, p. 185.

([13]) A. G. Cherian, *Thèse de Doctorat ès sciences* (en cours de préparation).

([14]) G. Milhaud, J.-P. Aubert et J. Bourichon, *Path. Biol.*, 9, 1961, p. 1761.

([15]) H. Rasmussen, *Amer. J. Med.*, 30, 1961, p. 112.

([16]) H. Rasmussen, C. Arnaud et C. Hawker, *Science*, 144, 1964, p. 1019.

([17]) Avec la collaboration technique de Mlle Michèle Caron et de M. Hervé Marcille.

(*Laboratoire des Isotopes de l'Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Structure et ultrastructure de l'épiphyse d'un Chélonien,* Pseudemys scripta elegans. Note (*) de M. **Jean H. Vivien**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'épiphyse de *Pseudemys scripta elegans* est une formation close dont la lumière n'a aucune ouverture sur la cavité du IIIe ventricule encéphalique. La partie antérieure du sac comporte de nombreux diverticules, la partie caudale, allongée se termine en cul-de-sac au contact d'un tractus nerveux plein dans lequel cheminent des fibres myéliniques, amyéliniques et neurosécrétoires. Un massif important de cellules ganglionnaires coiffe la partie postérieure du tractus épiphysaire. L'épithélium du sac épiphysaire est essentiellement formé de cellules sécrétoires dont l'aspect diffère suivant qu'il s'agit de la région terminale crâniale, de la région moyenne dorsale ou ventrale ainsi que de la région caudale. Les caractéristiques ultrastructurales principales de ces divers constituants épiphysaires sont précisées.

Peu de travaux récents ont été consacrés à l'étude de l'épiphyse des Reptiles et plus particulièrement des Chéloniens. Nous avons rapporté les observations faites au microscope électronique sur les constituants de l'épiphyse d'un Ophidien, *Tropidonotus natrix* ([1]). Nous avons étudié, dans des conditions analogues, à l'Elmiskop I Siemens, des coupes sériées faites dans l'épiphyse d'un Chélonien d'eau douce, *Pseudemys scripta elegans*. Nous avons comparé ces observations avec celles faites à l'aide des techniques de l'histologie classique sur le même matériel.

La structure de l'épiphyse de deux Chéloniens, *Emys leprosa* ([2]) et *Testudo mauritanica* ([3]) a été décrite. Quelques-uns de ces travaux soulignent ([3]) que l'épiphyse de Testudo est constituée par des vésicules qui communiquent les unes avec les autres, certaines de ces vésicules, postérieures, étant ouvertes dans la cavité du IIIe ventricule de l'encéphale.

L'anatomie microscopique de l'épiphyse de *Pseudemys*, montre, au contraire, qu'il s'agit d'un organe sacculaire clos dont la lumière ne communique pas, chez l'adulte, ou chez les jeunes, avec la cavité encéphalique. (Nous avons étudié des adultes dont le diamètre antéropostérieur de la carapace était compris entre 15 et 24 cm et des jeunes mesurant entre 4 et 7 cm.)

Chez l'adulte, le sac épiphysaire, largement dilaté dans sa partie antérieure et moyenne, présente une paroi dorsale godronnée dont l'épithélium est le plus souvent très élevé et une paroi ventrale formant de très nombreux diverticules et des cryptes plus ou moins profondes dont l'épithélium est nettement plus bas. Les diverticules ventraux et latéraux s'enfoncent profondément entre les lobes olfactifs du cerveau et refoulent la toile choroïdienne qui forme le plafond du IIIe ventricule à ce niveau. Des espaces conjonctifs très largement vascularisés séparent la paroi ventrale du sac épiphysaire de la toile choroïdienne sous-jacente. La partie caudale du sac épiphysaire rétrécit progressivement et se termine en cul-de-sac, en profondeur, au voisinage de la commissure postérieure (*fig.* 1, Ep.). Un pédoncule, bien individualisé, formé de fibres nerveuses, relie l'extré-

mité postérieure dorsale du sac épiphysaire à la région précommissurale (*fig.* 1, P.). Ce pédoncule est traversé :

par un double faisceau, droit et gauche, de fibres myéliniques (*fig.* 2) dont on peut suivre le prolongement, du même côté, dans la commissure postérieure,

par des fibres qui dérivent de l'organe sous-commissural (*fig.* 1, O.S.) et qui cheminent dans l'axe du pédoncule,

par des fibres amyéliniques dont quelques-unes véhiculent des grains fortement osmiophiles ayant les caractéristiques d'une neurosécrétion (*fig.* 4, Ns.).

Ce pédoncule qui forme un tractus nerveux complexe, entouré d'un périnèvre (*fig.* 4, PN.) chemine ensuite, dorsalement, sur un court trajet contre la partie ascendante du sac épiphysaire dans lequel il s'insère en coin; les fibres myéliniques perdent rapidement leur gaine de myéline et la plupart de ces fibres semblent se terminer avant d'atteindre la région dorsale moyenne du sac épiphysaire.

La portion terminale postérieure du sac épiphysaire est largement enveloppée par le tractus nerveux dans lequel on distingue de nombreuses cellules ganglionnaires (*fig.* 1 et 3) dont les articulations restent à déterminer

La paroi dorsale de la région moyenne du sac épiphysaire est godronnée et présente de nombreux plis longitudinaux profonds. On y distingue de très hautes cellules à cytoplasme granulaire dense formant des « chandeliers » dont la partie terminale s'épanouit dans la lumière centrale de l'organe (*fig.* 5). Le noyau de ces cellules occupe une position apicale ou sub-apicale; leur apex forme un dôme cytoplasmique vacuolaire où se concentrent parfois de très nombreuses mitochondries et où apparaissent des sacs ergastoplasmiques bordés de très nombreux grains de Palade. La partie moyenne de ces cellules très étirée contient de très nombreux globules de sécrétion de nature lipidique. Ces « chandeliers » voisinent avec des îlots de cellules à cytoplasme plus clair, à noyau central, qui semblent présenter la même activité sécrétoire mais être à un stade différent d'évolution fonctionnelle. Toutes ces cellules sont profondément enracinées au niveau de la basale (B), de cet épithélium;

Explication des Figures.

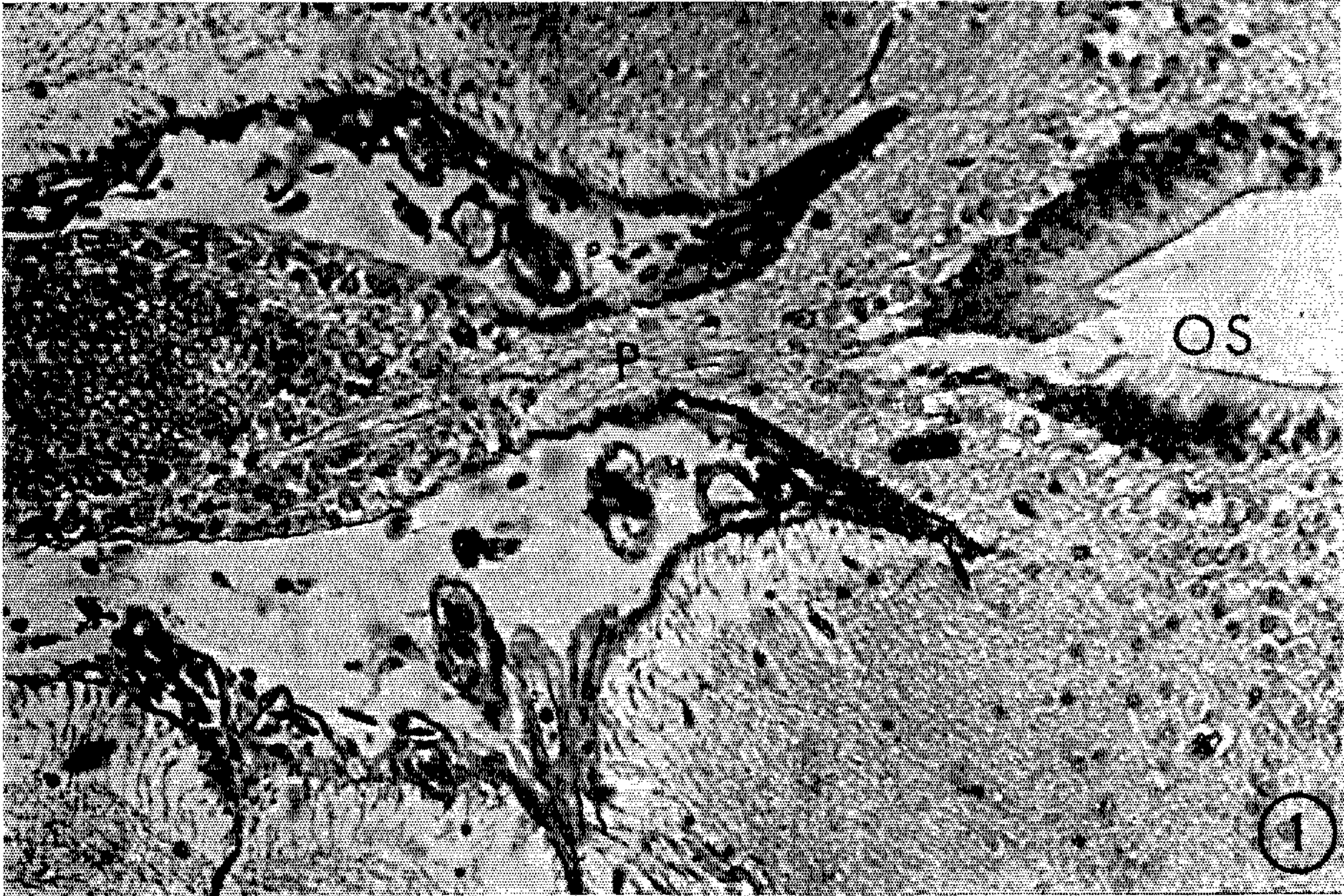
Fig. 1. — Coupe histologique à travers la région dorsale du diencéphale; O. S., organe sous-commissural; P., pédoncule nerveux; E. p., extrémité caudale du sac épiphysaire flanqué des massifs de cellules ganglionnaires. (G × 250.)

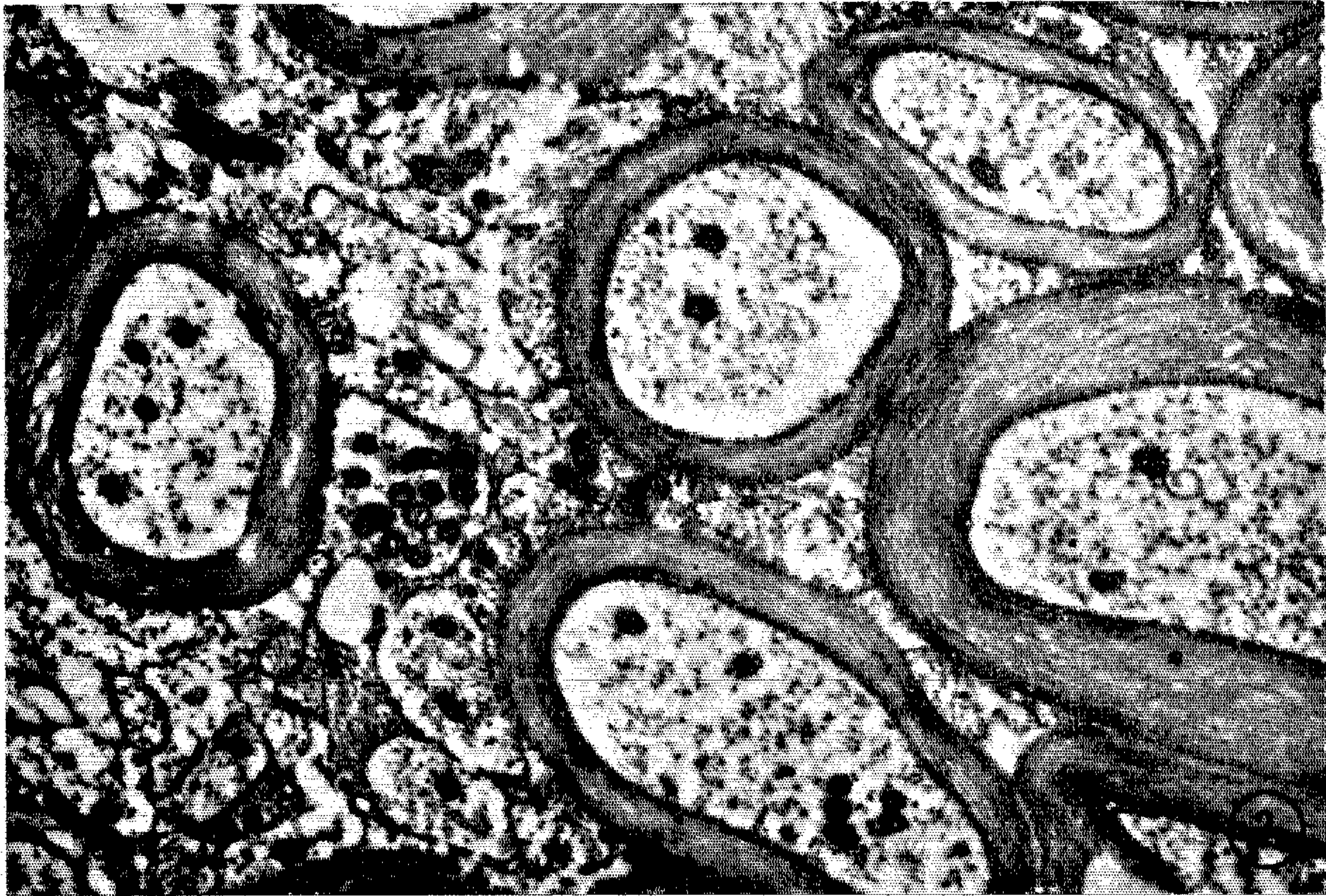
Fig. 2. — Coupe ultrafine intéressant la région pédonculaire montrant les sections des fibres myéliniques et amyéliniques. (G × 15 000.)

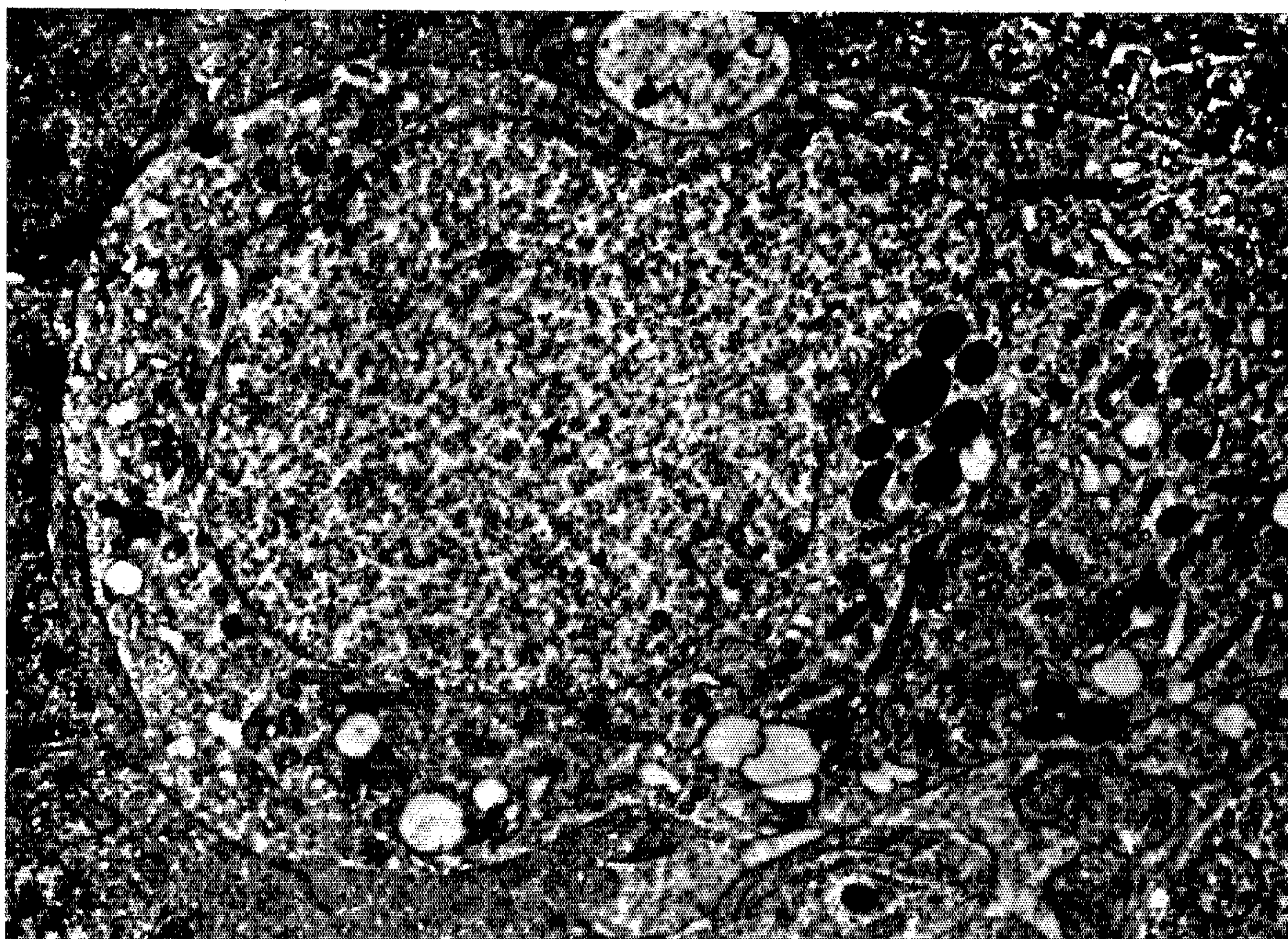
Fig. 3. — Cellule ganglionnaire de la base du tractus épiphysaire; on distingue également le passage de fibres chargées de neurosécrétion. (G × 12 000.)

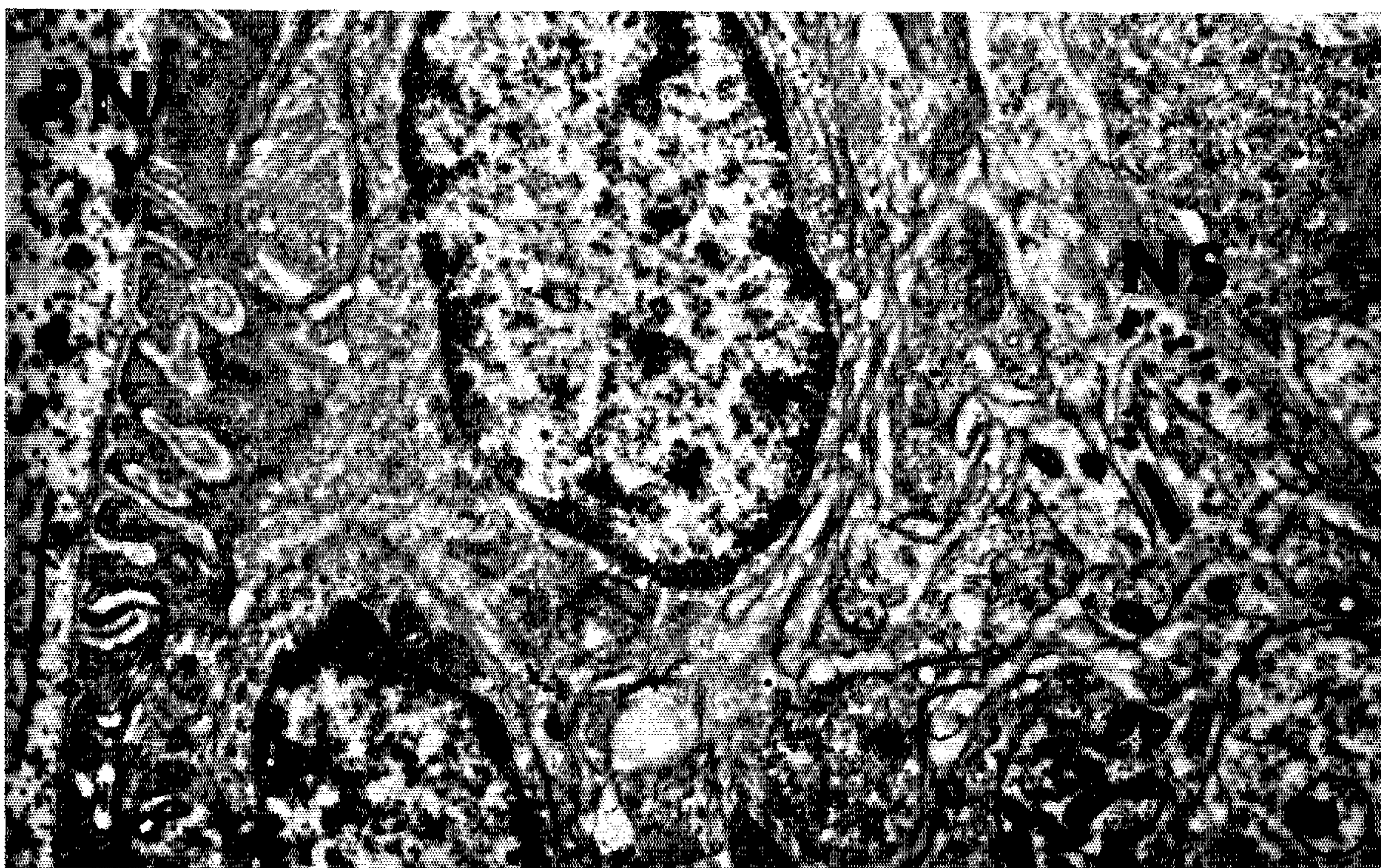
Fig. 4. — Détail de la zone périphérique du pédoncule. PN; périnèvre; Ns., fibres neurosécrétoires; on distingue également des noyaux du neurolemme et le trajet de diverses fibres amyéliniques. (G × 15 000.)

Fig. 5. — Ensemble des cellules secrétoires de la région dorsale du sac épiphysaire, région moyenne. (G × 4 500.)


P
OS
1






PN
NS

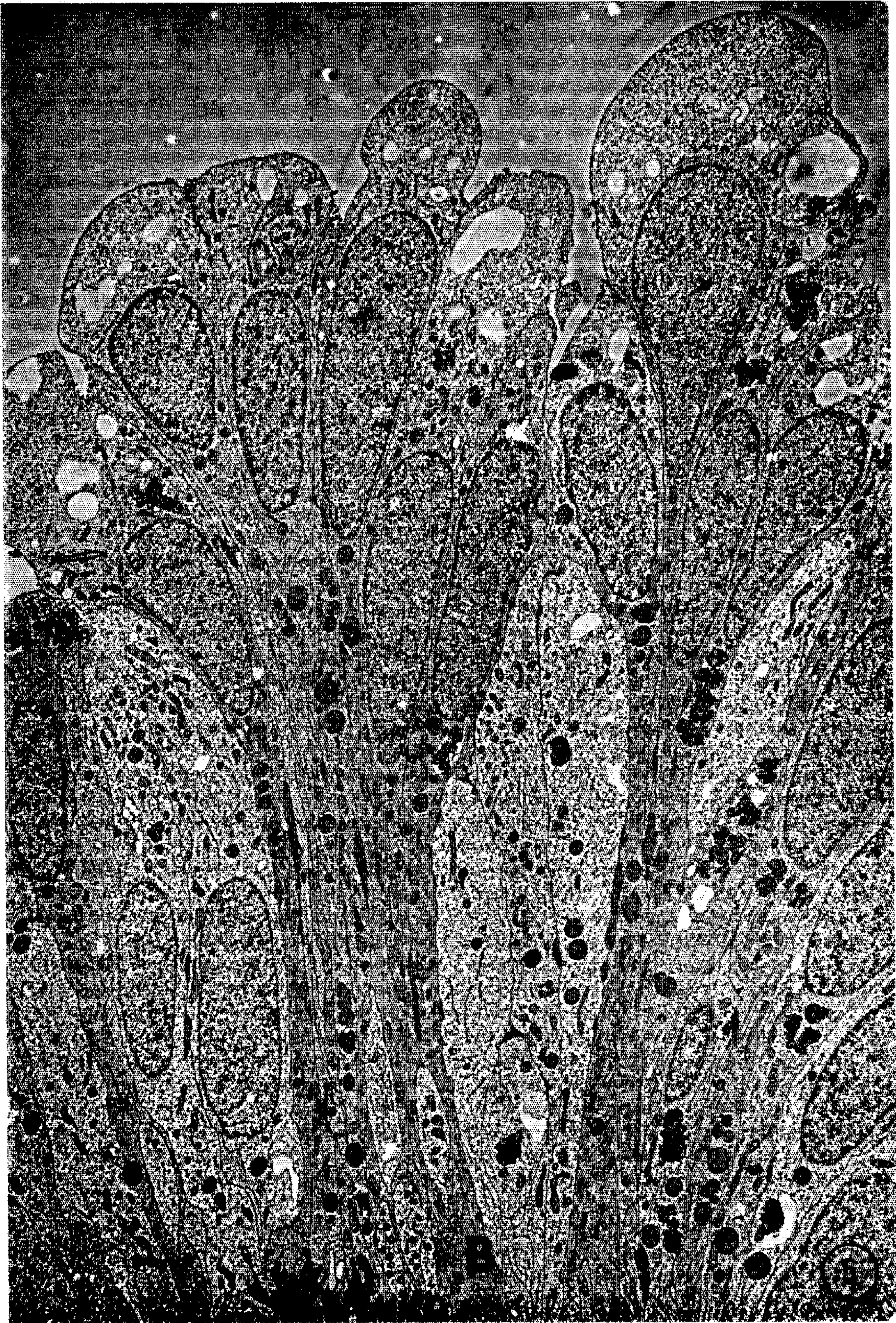
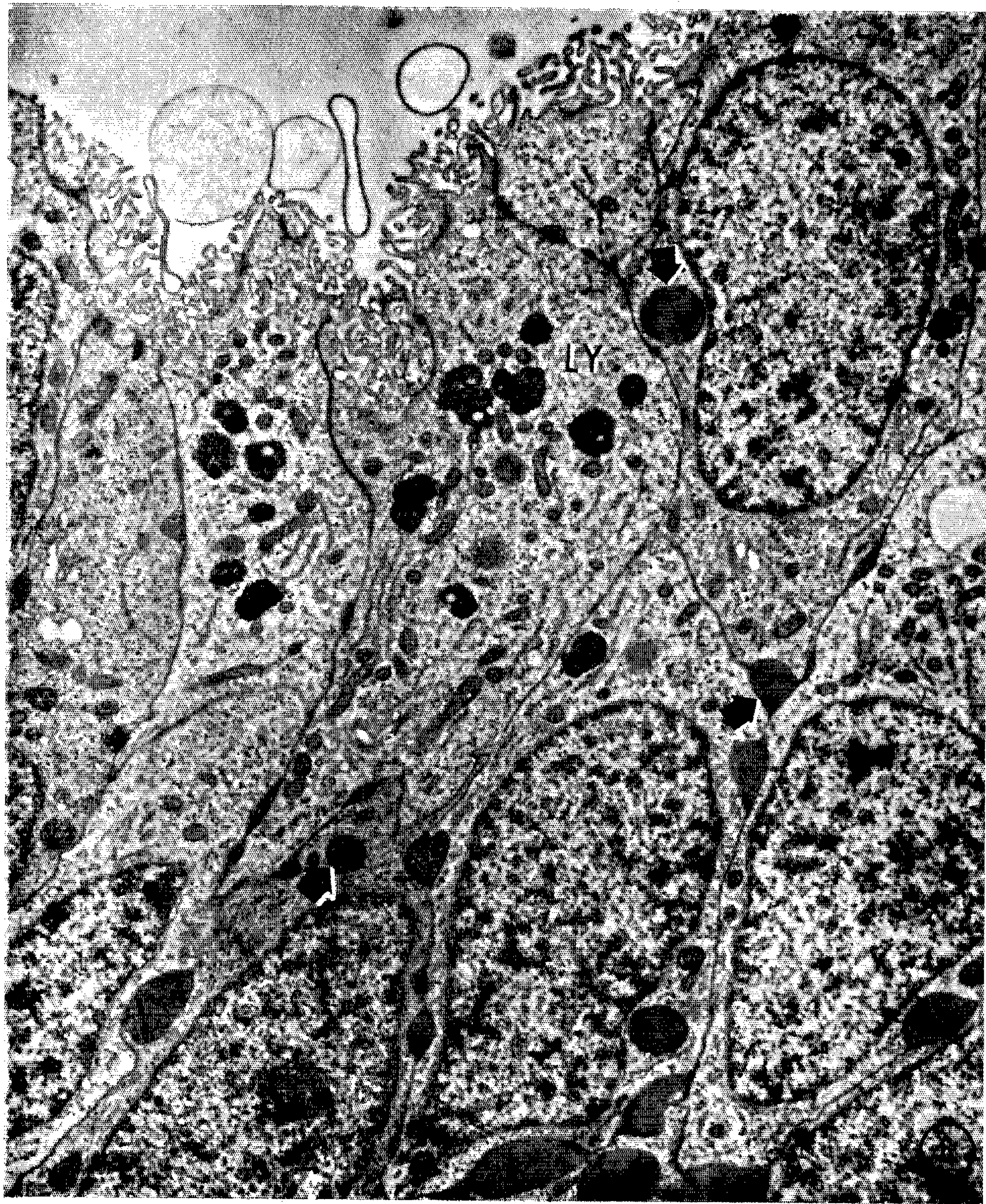
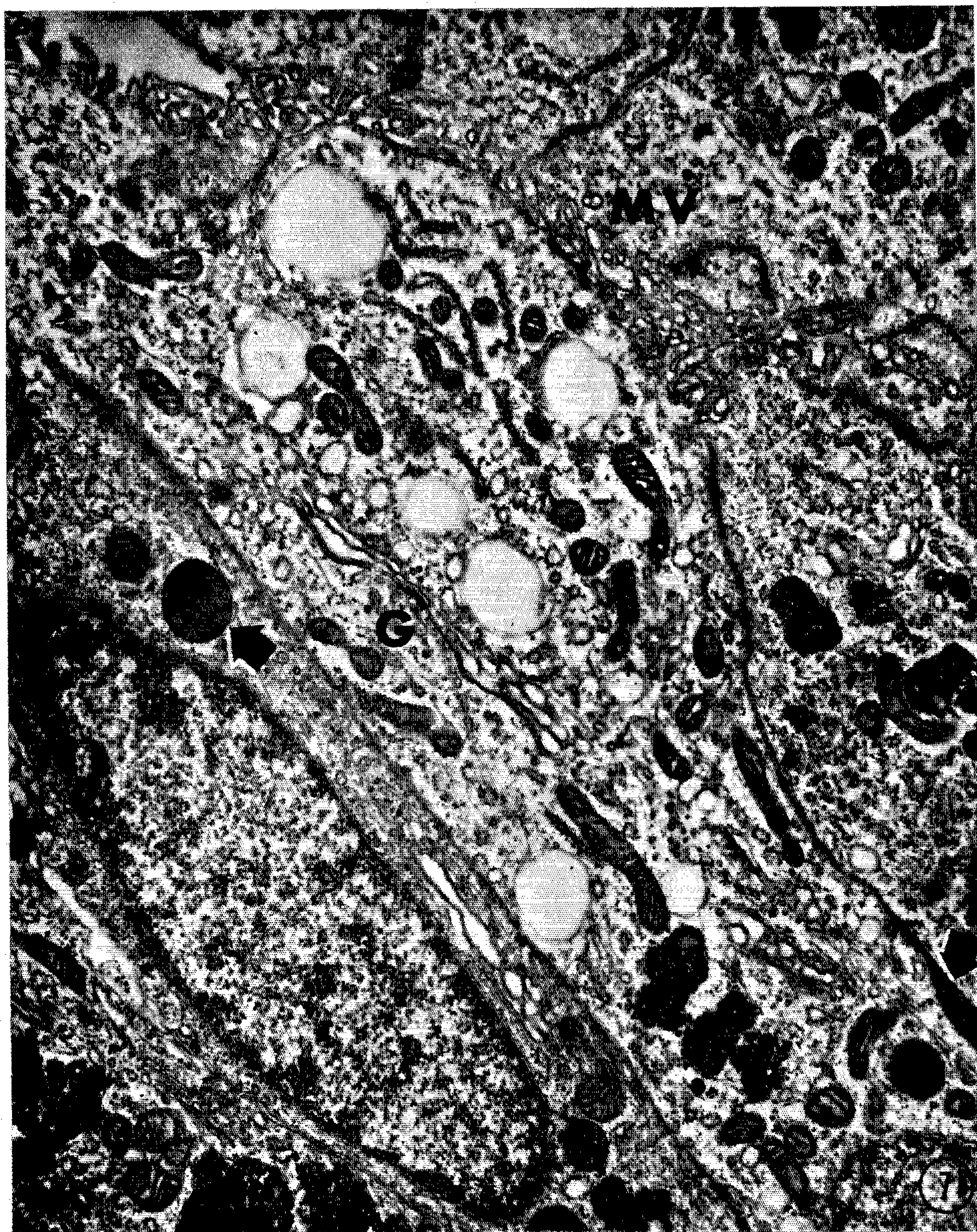

B

PLANCHE IV.




MV
G
7

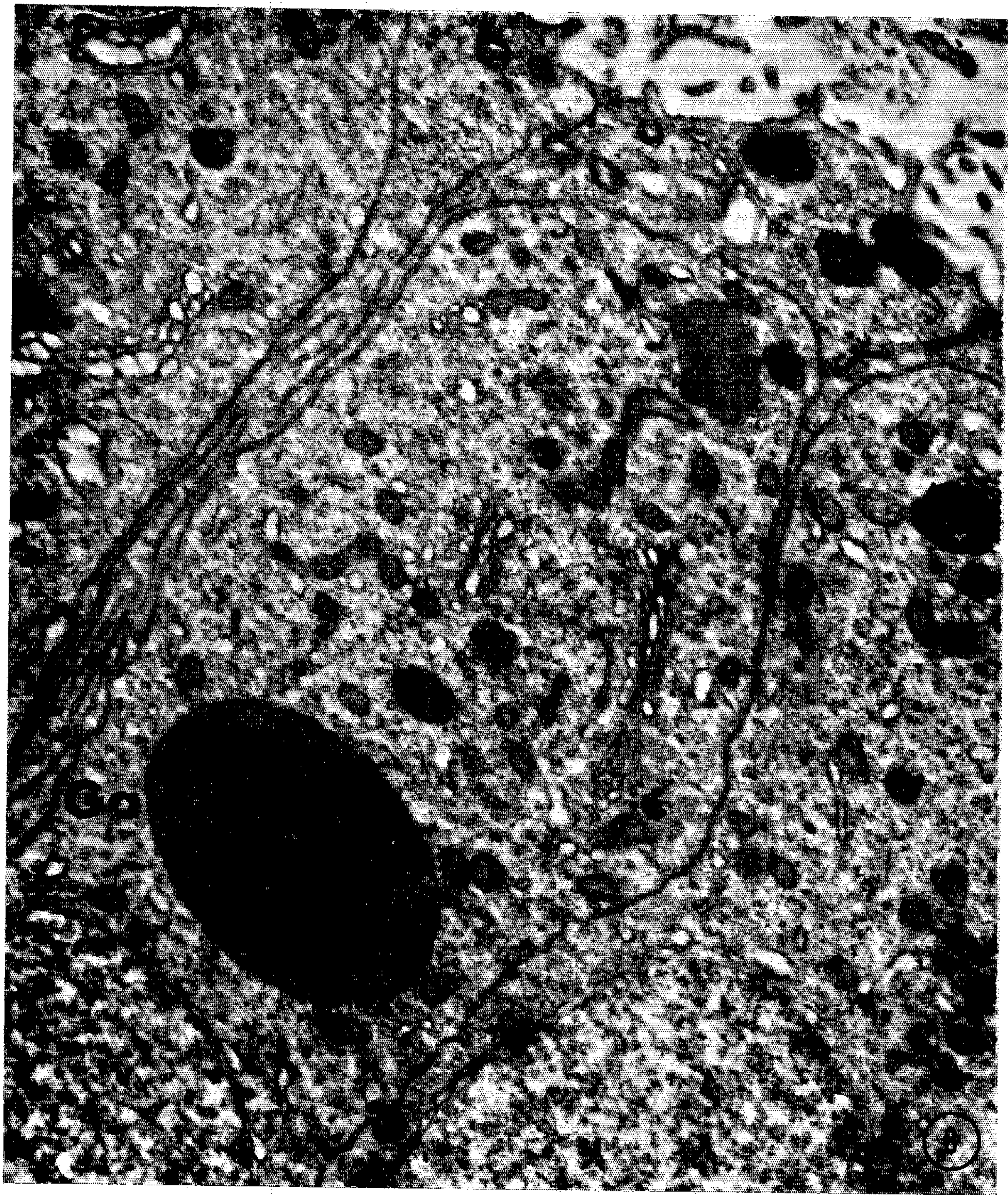

Go
8

Fig. 6. — Cellules sécrétoires de la paroi ventrale de la région épiphysaire moyenne; LY., lysosomes; ↑, globules de sécrétion et écoulement intercellulaire de ces sécrétions lipidiques. (G × 11 000.)

Fig. 7. — Détail de la partie apicale d'une cellule cryptique de la région latéroventrale du sac épiphysaire moyen, montrant les microvillosités (M. V.), le développement de l'appareil de Golgi (G.) et des lysosomes. (G × 19 500.)

Fig. 8. — Ultrastructure de la zone apicale d'une cellule de la région terminale crâniale du sac épiphysaire : G. A., globure apical. (G × 20 000.)

on trouve également au niveau de cette basale de nombreuses indentations de cellules névrogliques. Il semble que ce soit la partie apicale des cellules des « chandeliers » qui, rejetée dans la lumière du sac épiphysaire, constitue la masse des sécrétions fuchsinophiles qu'on y détecte.

Les cellules de la paroi ventrale de la région moyenne de l'épiphyse, comme de l'ensemble de la partie caudale, sont des cellules basses dont l'apex, garni de microvillosités (*fig.* 6 et 7, M. V.), montre de fines granulations ribosomiales plus ou moins condensées autour de sacs ergastoplasmiques abondants, des Lysosomes très importants (LY.), de nombreuses mitochondries et un appareil de Golgi (G.) témoignant d'une haute activité; certaines cellules présentent également dans cette zone de nombreuses et grandes vacuoles. La partie moyenne de ces cellules possède, autour du noyau nanti d'un gros nucléole, de très nombreux globules de sécrétion lipidique (↑) dont on peut suivre le rejet et l'écoulement dans les espaces intercellulaires.

Les cellules qui constituent la paroi terminale crâniale du sac épiphysaire présentent les mêmes signes d'activité sécrétoire que les cellules de la région moyenne, toutefois elles s'en distinguent par la présence constante d'un globule apical volumineux, lenticulaire dont le grand diamètre dépasse parfois 3 μ, très finement structuré (*fig.* 8, G. A.). Il est probable que des phospholipides entrent dans la constitution de ce globule apical.

Il ressort de cet examen préliminaire de l'ultrastructure des constituants de l'épiphyse de *Pseudemys*, qu'il existe une fonction sécrétoire active au niveau de toutes les cellules où apparaissent certaines analogies avec la structure des pinéalocytes décrits chez d'autres reptiles. Nous n'avons trouvé aucune structure caractéristique d'une fonction sensorielle; le globule apical des cellules terminales du sac épiphysaire est-il le vestige d'une structure qu'on rencontre également au niveau des cellules rétiniennes de certains Chéloniens? Les études expérimentales en cours nous permettront peut-être d'y répondre et de préciser les conditions du fonctionnement de cet organe encore énigmatique de bien des points de vue.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) J. H. Vivien, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3370.
(2) Ch. Combescot et J. Demaret, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 204-212.
(3) M. Grignon et G. Grignon, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 356-364; *Gen. Comp. Endocrinol.*, 3, 1963, p. 704; *C. R. Ass. Anat.*, 1963, p. 509-516.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg* et *Département des Applications biologiques du C. R. N.-C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *La 5-hydroxytryptophane/Dopa décarboxylase des tissus nerveux et cardiaque chez le Mollusque* Helix pomatia. *Interaction de substrats* in vitro. Note (*) de M. **Jean Cardot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le 5-hydroxytryptophane et la Dopa sont décarboxylés par les tissus nerveux et cardiaque du Mollusque *Helix pomatia*. L'activité enzymatique est fortement inhibée par l'α-méthyl-Dopa et chaque aminoacide inhibe la décarboxylation de l'autre. Le tryptophane est faiblement décarboxylé. L'identité de ces décarboxylases est probable.

Chez les Mammifères (rein de cobaye) les aminoacides aromatiques sont décarboxylés par la même enzyme agissant, par ordre d'activité décroissante, sur la Dopa, le 5-HTP (5-hydroxytryptophane), le tryptophane, la phénylalanine, la *p*-tyrosine et l'histidine. Cette décarboxylase est fortement inhibée par l'α-méthyl-Dopa, l'α-méthyl-5-HTP ou l'α-méthyl-*m*-tyrosine [(1), (2)], qui, eux-mêmes, ne sont que faiblement décarboxylés. L'activité sur l'α-méthyl-Dopa est de l'ordre de celle exercée sur la *p*-tyrosine (2).

Chez le Mollusque *Helix pomatia*, le 5-HTP et la Dopa sont décarboxylés par les tissus nerveux et cardiaque; l'activité du système décarboxylant est plus grande vis-à-vis de la Dopa que du 5-HTP; nous donnons dans le tableau I les valeurs comparatives pour la 5-HT (5-hydroxytryptamine) et la Dopamine formées.

Tableau I.

Expériences faites en avril-mai.

Incubation de 500 mg de tissu homogénéisé avec 10 μM d'aminoacide, sous N_2, à 30°C, pendant 3 h. Les valeurs sont données en microgrammes de base libre par gramme de tissu frais.

	5-HT.	Dopamine.
Tissu nerveux	107	241
» cardiaque	50	165

Il est clair, d'après ces valeurs, que, dans le cas du cœur, l'activité décarboxylante ne peut être rapportée au tissu nerveux intracardiaque, les quantités d'amines formées étant trop élevées, en particulier pour la Dopamine. Si les enzymes décarboxylant les deux aminoacides, 5-HTP et Dopa, sont identiques, on peut affirmer que la décarboxylation du 5-HTP conduisant à la 5-HT (considérée par certains auteurs comme un médiateur des influx cardio-accélérateurs chez les Mollusques) a lieu aussi bien dans le tissu cardio-musculaire que dans le tissu nerveux. La présente Note précise certains résultats expérimentaux permettant d'appuyer cette hypothèse.

Méthodes. — Nos expériences ont été effectuées en avril-mai. Nous avons travaillé essentiellement avec des homogénéisats de tissu nerveux (plus riche en enzyme que le cœur). Les ganglions, avec les nerfs efférents, sont prélevés, pesés et homogénéisés au Potter refroidi. Les homogénéisats sont clarifiés par centrifugation et les surnageants sont utilisés comme source d'enzyme. Différents auteurs ont donné des valeurs différentes de pH optimal pour l'enzyme : pH 7,2 ([2]) et pH 9 ([3]). Nous avons toujours travaillé à pH 7,2 (tampon phosphate 0,07 M) pour les raisons suivantes :

a. La Dopa, l'α-méthyl-Dopa et les catécholamines dérivées sont instables à pH 9;

b. Des essais préliminaires nous ont montré, à pH 7,2, avec le 5-HTP comme substrat, une activité double de celle observée à pH 9 (tampon Tris 0,07 M).

Les incubations sont conduites suivant plusieurs modalités précisées dans le tableau II. Dans le cas du tryptophane et de la tyrosine, 300 μg de Parnate (phénylcyclopropylamine) ont été ajoutés au milieu pour protéger les amines éventuellement formées contre les aminoxydases tissulaires. Dans les autres cas, cette adjonction a été omise [([4]), ([5])].

Tableau II.

Homogénéisats correspondant à 500 mg *de tissu nerveux* + 10 μM *de chaque aminoacide.*

Incubation à 30° sous N_2, pendant 3 h, pH 7,2. Volume final, 3 ml.
Les valeurs sont exprimées en microgrammes de base libre par gramme de tissu frais.

Substrat.	Inhibiteur compétitif.	Amine formée. Tryptamine.	Tyramine.	α-méthyl-Dopamine.	Dopamine.	5-HT.	% d'inhibition.
Dopa	-	-	-	-	232	-	-
Dopa	α-méthyl-Dopa	-	-	-	23	-	90
Dopa	5-HTP	-	-	-	185	-	20
5-HTP	-	-	-	-	-	110	-
5-HTP	α-méthyl-Dopa	-	-	-	-	25	77
5-HTP	Dopa	-	-	-	-	80	27
Tryptophane...	-	8 à 12	-	-	-	-	-
Tyrosine	-	-	Pas décelée	-	-	-	-
α-méthyl-Dopa...	-	-	Pas décelée	-	-	-	-

En fin d'incubation les amines sont extraites par l'acétone et les extraits desséchés et repris par l'eau sont traités par l'*Amberlite* « CG 50 », H^+; les amines sont éluées par l'acide acétique 4 N et dosées par colorimétrie utilisant la réaction au nitrite-molybdate de Sodium pour la Dopamine et

l'α-méthyl-Dopamine ([5]) et la réaction à l'α-nitroso-β-naphtol pour la 5-HT ([6]). La tryptamine et la tyramine sont estimées chromatographiquement. Les résultats colorimétriques ont été contrôlés par chromatographie sur papier, afin de nous assurer de la seule présence de la Dopamine, ou de la 5-HT et à la rigueur d'un de ses métabolites ([4]) dans les éluats de l'*Amberlite*.

Résultats. — Il ressort du tableau II que chaque aminoacide (5-HTP et Dopa) inhibe partiellement la décarboxylation de l'autre. D'autre part, l'α-méthyl-Dopa, analogue structural de la Dopa et puissant inhibiteur de la décarboxylase des Mammifères, inhibe fortement la décarboxylation du 5-HTP et de la Dopa chez l'Escargot; ce résultat est en faveur d'une identité des enzymes décarboxylant les deux aminoacides. Ce point de vue est renforcé par le fait qu'on observe une certaine décarboxylation du tryptophane ([7]); d'autre part, dans les conditions de nos expériences et avec les moyens techniques utilisés, nous n'avons pas constaté de décarboxylation de la tyrosine et de l'α-méthyl-Dopa. On retrouve donc chez *Helix*, une activité décarboxylante décroissante pour la Dopa, le 5-HTP, le tryptophane, la *p*-tyrosine et l'α-méthyl-Dopa, dans le même ordre que celui décrit pour l'enzyme du rein de cobaye.

En conclusion. — La décarboxylase du 5-HTP et celle de la Dopa, chez le Mollusque *Helix pomatia*, sont probablement identiques. L'enzyme est inhibée par l'α-méthyl-Dopa, et la décarboxylation d'un aminoacide est inhibée, compétitivement, par l'autre. Ces inhibitions plaident en faveur d'une seule enzyme décarboxylante comparable par son activité sur différents aminoacides aromatiques à celle décrite chez les Mammifères. L'enzyme est active au niveau des tissus nerveux et cardiaque.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) T. L. Sourkes, *Arch. Biochem. Biophys.*, 51, 1954, p. 444.
(2) W. Lovenberg, H. Weissbach et S. Udenfriend, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 89.
(3) J. Awapara, R. P. Sandman et C. Hanly, *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 1962, p. 520.
(4) J. Cardot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1103.
(5) J. Cardot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1364.
(6) J. Renson, H. Weissbach et S. Udenfriend, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2261.
(7) J. Cardot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 853.

(Laboratoire de Physiologie animale de la Faculté des Sciences de Besançon.)

BIOLOGIE. — *Étude de l'excrétion transitaire et athrocytaire chez* Atyaëphyra desmaresti *Millet* (*Crustacé, Décapode*). Note (*) de MM. **Roger Husson**, **François Graf** et Mme **Janine Lhoste**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Invertébrés, la méthode des injections de colorants vitaux a été appliquée, en premier lieu, à la recherche systématique des organes excréteurs [Kowalevsky (1), Cuénot (2), Della Valle (3), Bruntz (4), Husson (5)], puis elle fut utilisée plus particulièrement pour l'étude des mécanismes de sélection, de rétention et d'élimination des colorants vitaux par les cellules [Marchal (6), von Möllendorff (7), Fischer (8), Drach (9), Cordier et Gérard (10), Lison (11)]. Avec Lison, nous parlerons d'excrétion transitaire lorsque l'organe excréteur élimine la substance en la concentrant plus ou moins fortement dans sa cavité sous forme dissoute : pendant son excrétion, la substance ne fait que transiter à travers les cellules de l'organe, sans s'y accumuler, la concentration de la substance étant extracellulaire. Au contraire, il y a excrétion athrocytaire lorsque la substance est emmagasinée sous forme granulaire plus ou moins durable dans les cellules de l'organe excréteur, la concentration de la substance étant intracellulaire.

Nous avons étudié l'anatomie des organes excréteurs chez la Crevette d'eau douce *Atyaëphyra desmaresti* Millet, ainsi que les phénomènes d'excrétion transitaire et athrocytaire par injection de colorants vitaux acides; la transparence du corps, comme dans le cas des Amphipodes des eaux souterraines (genre *Niphargus*) précédemment étudiés (5), nous a permis de suivre la destinée de ces colorants [Graf et Lhoste, *in litt.* (12)].

Si les glandes antennaires ont les fonctions d'excrétion transitaire et athrocytaire, l'hépatopancréas n'intervient que dans l'excrétion transitaire et les branchies ne montrent que des phénomènes d'athrocytose.

Glandes antennaires. — Le saccule apparaît comme un sac aplati disposé à la surface du labyrinthe et recouvert par la vessie. Il est entouré de toutes parts de lacunes sanguines, ultimes ramifications de l'artère sacculaire. Ces lacunes sont délimitées, côté labyrinthe et côté vessie, par un conjonctif, mais il semble bien qu'il n'y ait aucun élément cellulaire entre ces lacunes et le saccule. Ce qui revient à dire que les cellules sacculaires, qui ne sont pas jointives, sont disposées sur une assise anhiste que nous assimilerons à une basale et qui constitue le seul obstacle entre le sang et la lumière du saccule.

Le labyrinthe est constitué de canalicules anastomosés séparés les uns des autres par les lacunes sanguines bien développées. La structure de ces canalicules est voisine de celle du tube contourné proximal du rein des Vertébrés; la présence d'une bordure en brosse rend cette analogie plus étroite.

La vessie est formée par un épithélium unistratifié où les noyaux montrent une polarisation apicale et le cytoplasme une striation très nette orientée suivant l'axe de la cellule.

Athrocytes branchiaux. — Les branchies, dont le raphé porte de nombreuses lamelles respiratoires, sont du type phyllobranchie. Le raphé branchial renferme un sinus afférent (externe) et un sinus efférent (interne); ce dernier est comblé partiellement par des travées réticulaires supportant les cellules de la glande branchiale, c'est-à-dire les athrocytes, et n'est parfaitement clos qu'à la sortie du raphé où il forme le vaisseau efférent. Ces vaisseaux efférents portent aussi des athrocytes dans leur paroi, dès leur sortie hors des branchies. Sur chaque vaisseau, la surface occupée par les athrocytes est plus ou moins importante : ainsi, ce sont les vaisseaux issus des branchies du maxillipède 3 et du péréiopode 1 qui portent le plus d'athrocytes. Notons que sept branchies sur huit possèdent des athrocytes; en effet, la podobranchie rudimentaire du maxillipède 1 en est dépourvue.

Les organes à *excrétion transitaire*, hépatopancréas et labyrinthe concentrent dans leur lumière tous les colorants dialysables (vert lumière, indigo-carmin, chromotrope 2R, ponceau de xylidine, érythrosine, éosine, etc.) mais aucun colorant indialysable. Dans la cavité de ces organes, le colorant se trouve toujours sous la forme dissoute, il ne séjourne pas dans leurs cellules. En général, ce sont d'abord les labyrinthes qui captent le colorant quelques minutes après l'injection, puis l'hépatopancréas intervient un peu plus tard; mais lors d'une injection importante, l'activité de ces deux organes est simultanée. L'élimination du colorant hors de l'organisme par le labyrinthe et la vessie est très rapide, elle dure environ une heure. Pour l'hépatopancréas, il faut en moyenne 8 jours avant qu'il soit complètement décoloré, l'élimination se fait alors par l'intermédiaire du tube digestif, soit par l'anus, soit par la bouche; dans les deux cas, des contractions rythmiques des cæcums hépatopancréatiques refoulent le colorant dans l'estomac.

Il semble que labyrinthe et hépatopancréas aient des affinités différentes pour les colorants, puisque parmi ceux-ci les uns sont concentrés par le labyrinthe, d'autres par l'hépatopancréas, mais dans les deux cas, la vessie concentre fortement le colorant : on est conduit à penser qu'elle joue un rôle important dans la résorption de l'eau.

Les organes à *excrétion athrocytaire* sont constitués par les cellules du saccule et par les athrocytes des raphés branchiaux et des vaisseaux efférents. Athrocytes branchiaux et sacculaires ont les mêmes facultés, ils captent les colorants vitaux acides indialysables (carminate d'ammoniaque, carminate de lithium, bleu de Prusse, bleu Poirrier, bleu trypan, noir de diamine, etc.), c'est-à-dire des colorants dont les particules sont de dimension assez grande. Ces colorants sont fixés 2 h environ après

l'injection, leur concentration dans les athrocytes sera maximale au bout de 10 h. L'accumulation intracellulaire de ces colorants est durable et persiste chez l'animal vivant pendant plus de trois mois.

De plus, si l'on injecte à la Crevette une quantité importante de colorant dialysable (vert lumière), les cellules du saccule concentrent ce colorant après l'action du labyrinthe et du foie, mais ne le retiennent qu'une quinzaine de jours; il s'agit d'un cas d'athrocytose temporaire.

On peut donc admettre, compte tenu de la structure du saccule, que les colorants dialysables et indialysables sont filtrés au niveau du saccule des glandes antennaires, sans exclure la possibilité d'une sécrétion directe des colorants dialysables par les cellules du labyrinthe. Cette étude mériterait d'être reprise en microscopie électronique.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) *Biol. Centralblatt.*, 9, 1889, p. 33.
(2) *Arch. de Biol.*, 13, 1893, p. 245.
(3) *Fauna und Flora des Golfes von Neapel*, 1893.
(4) *Arch. Zool. expér. et gén.*, 7, 1907, p. 1.
(5) *Ann. des Sc. Nat., Zool.*, 18, 1951, p. 417.
(6) *Arch. Zool. expér. et gén.*, 10, 1892, p. 57.
(7) *Arch. mikrosk. Anat.*, 90, 1918.
(8) *Arch. Anat. microsc.*, 21, 1925, p. 255.
(9) *Arch. Anat. microsc.*, 26, 1930, p. 83.
(10) *Arch. de Biol.*, 50, 1939.
(11) *Acad. Roy. Belg., Cl. des Sc.*, 19, 1942, p. 3.
(12) *Bull. Scient. de Bourgogne*, 22, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire de Biologie animale et générale de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

BIOLOGIE. — *Osmorégulation embryonnaire et adaptation à l'eau de mer de* Lebistes reticulatus (*Cyprinodonte* vivipare). Note (*) de M. **Jean Dépêche**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des capacités osmorégulatrices des embryons du Poisson *Lebistes* en culture *in vitro* permet de préciser l'importance et les limites de la pœcilosmose chez la femelle gestante vivant en eau de mer et son rôle dans l'adaptation immédiate du nouveau-né à un milieu de salure élevée.

Le Guppy, *Lebistes reticulatus*, est un Poisson euryhalin dont on a pu obtenir le cycle complet en eau de mer [(1) à (5)]. L'adaptation à ce milieu est *progressive* et nécessite des passages dans des milieux de concentrations intermédiaires, tout transfert direct des jeunes ou des adultes entraînant rapidement la mort. Il est remarquable que les jeunes nés d'une femelle vivant en eau de mer soient *d'emblée* adaptés à ce milieu. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses ont été émises (Mohsen, 1962, 1963) : Selon la première, l'espèce est pœcilosmotique et l'embryon s'adapte progressivement dans le milieu folliculaire où se déroule la gestation; d'après la seconde hypothèse, il se produit une stimulation endocrinienne des centres responsables d'une régulation active de l'équilibre hydrominéral.

Afin de préciser la nature des mécanismes physiologiques mis en jeu, nous avons étudié, tout au long du développement, les capacités osmorégulatrices des embryons, grâce à la technique de culture aseptique des œufs que nous avons mise au point et qui nous a permis d'obtenir le développement embryonnaire complet *in vitro* de plusieurs espèces de Pœciliidæ (6). Les cultures ont été effectuées dans la solution de Keynes et Martins-Ferreira, à la température de 25°C. En maintenant la concentration normale des phosphates pour conserver la même valeur de pH(6,8), nous avons modifié celle des autres constituants afin d'obtenir une gamme de pressions osmotiques allant de celle de la solution standard à celle d'un milieu de concentration triple.

Le tableau ci-dessous (où C représente la concentration normale des sels entrant dans la composition du milieu de Keynes, excepté les phosphates), réunit les formules des diverses solutions employées (quantités exprimées en grammes par litre d'eau bidistillée) :

Nous avons cherché à préciser la limite de tolérance des embryons aux fortes concentrations salines lors d'un transfert direct et lors de transferts successifs dans des solutions de plus en plus concentrées. Ces transferts ont été effectués toutes les 12, 24 et 36 h. Le comportement des embryons provenant de femelles d'eau douce a été comparé avec celui des embryons prélevés dans des femelles préalablement adaptées à l'eau de mer.

	NaCl.	KCl.	$CaCl_2$.	$MgCl_2$.	Na_2HPO_4.	NaH_2PO_4.	Concentration saline totale (*).
Solution normale, 1 C.	9,88	0,37	0,33	0,14	0,17	0,04	10,93
Solution 1,2 C	11,88	0,44	0,40	0,17	0,17	0,04	13,10
» 1,4 C	13,83	0,51	0,46	0,20	0,17	0,04	15,21
» 1,6 C	15,80	0,59	0,53	0,22	0,17	0,04	17,35
» 1,8 C	17,78	0,66	0,59	0,25	0,17	0,04	19,49
» 2 C	19,76	0,74	0,66	0,28	0,17	0,04	21,65
» 2,2 C	21,74	0,81	0,73	0,31	0,17	0,04	23,80
» 2,4 C	23,71	0,88	0,79	0,34	0,17	0,04	25,93
» 2,6 C	25,69	0,96	0,86	0,36	0,17	0,04	28,08
» 2,8 C	27,66	1,04	0,92	0,39	0,17	0,04	30,22
» 3 C	29,64	1,11	0,99	0,42	0,17	0,04	32,37

(*) Pour simplifier, nous n'avons pas distingué les ions monovalents et les ions bivalents, ces derniers étant représentés seulement par le phosphate disodique (0,17 g/l).

Résultats expérimentaux. — 1° *Embryons prélevés dans les femelles vivant en eau douce.* — Les capacités osmorégulatrices se modifient profondément au cours du développement :

a. Le développement des embryons prélevés au cours des deux premiers tiers de la gestation (taille de l'embryon inférieure à 4 mm) se poursuit aussi bien dans la solution 1,2 C ou 1,4 C que dans la solution normale. En revanche, l'embryon meurt rapidement dans la solution 1,6 C et une salure de 15 g/l environ semble constituer la limite supérieure de salinité tolérée.

b. Les embryons prélevés à des stades avancés (taille supérieure à 4 mm) ont un comportement tout différent. 60 h suffisent pour amener l'embryon dans la solution 3 C (32,37 g/l) par cinq transferts successifs (1 C, 1,4 C, 1,8 C, 2,2 C et 3 C). Au terme, le jeune peut, sans inconvénient, être placé dans l'eau de mer alors qu'un transfert direct entraîne rapidement la mort. Ainsi, il existe des analogies frappantes avec les réactions des adultes. Il convient de noter qu'à ces stades avancés les grands systèmes osmorégulateurs, branchies et reins, sont bien développés.

2° *Embryons prélevés dans les femelles adaptées à l'eau de mer.* — Les capacités osmorégulatrices paraissent en tous points semblables à celles des embryons provenant de femelles d'eau douce. Quel que soit le stade de développement atteint, les embryons ne survivent jamais à un transfert direct dans un milieu de concentration élevée (2 C à 3 C).

Conclusions. — Nos expériences permettent de préciser les limites de la pœcilosmose chez la femelle gestante vivant en eau de mer et son rôle dans l'adaptation immédiate du nouveau-né à ce milieu. Elles montrent qu'il ne s'agit, très vraisemblablement, que d'une *tendance limitée* [7] : Pendant la plus grande partie de la gestation le milieu folliculaire est sans aucun doute hypotonique par rapport à une solution de concentration supérieure ou égale à 15 g/l environ. A moins de supposer que le follicule maintienne

activement cette hypotonie, ce chiffre doit correspondre à la limite de la pœcilosmose chez la femelle gestante. Toutefois, si une telle concentration est atteinte (au moins en fin de la gestation), on peut comprendre l'adaptation spontanée du jeune à l'eau de mer. Cette salure, en effet, correspond à peu près à la moitié de celle de l'eau de mer et nous avons constaté que si le temps d'adaptation dans un tel milieu est suffisant, les embryons avancés (tout comme les adultes) peuvent survivre au transfert dans un milieu de concentration double.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) T. MOHSEN et M. EMERIT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 3, 1961, p. 580-582.

(2) T. MOHSEN et M. EMERIT, *Nature*, 190, n° 4779, 1961, p. 932-933.

(3) T. MOHSEN et M. EMERIT, *Vie et Milieu*, 14, fasc. 1, 1963, p. 123-142.

(4) T. MOHSEN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 4, 1962, p. 727-729.

(5) T. MOHSEN, *Proc. XVI Int. Congr. Zool. Washington*, 2, 1963, p. 123.

(6) J. DÉPÊCHE, *Comptes rendus*, 225, 1962, p. 2670.

(7) Chez les mâles, un comportement homéosmotique se substituerait progressivement au comportement pœcilosmotique au cours de la croissance (Mohsen et coll., 1964) (8).

(8) T. MOHSEN, A. GEORGIN et P. AMALOU, *C. R. Soc. Biol.*, 158, n° 1, 1964, p. 153-155.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

BIOLOGIE. — *Sur l'absence de régénération postérieure en dehors de la période de diapause chez le Lumbricide* Eophila dollfusi *Tétry*. Note (*) de M. **Alain Gallissian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une section pratiquée en dehors de la période de diapause n'est pas suivie de l'apparition de nouveaux segments. On constate cependant, à son niveau, une activation des tissus ectodermiques et mésodermiques, avec reconstitution du pygidium et des tissus dédifférenciés dans les deux segments voisins de la section.

Eophila dollfusi passe par une diapause estivale au cours de laquelle les individus peuvent régénérer les segments postérieurs amputés [1]. Cette faculté est liée à l'état de diapause et ne se manifeste jamais pendant la période d'activité. J'ai étudié les phénomènes histologiques consécutifs aux sections non suivies de régénération immédiate afin de préciser le stade auquel les processus se trouvent bloqués.

J'ai utilisé des individus provenant d'une même station et possédant le même nombre de segments. Les sections sont pratiquées dans le tiers postérieur du corps entre deux métamères. Pendant toute la durée de l'expérience, les vers ont jeûné sur du papier filtre et n'ont jamais régénéré de segments.

Peu de temps après la section, on observe une contraction des muscles circulaires du dernier segment tendant à obturer la plaie. Les coupes effectuées 24-48 h après l'amputation montrent bien ce fait de même que la fermeture des cavités cœlomiques par l'accumulation de petites cellules mésodermiques provenant de la différenciation de la somatopleure et de la musculature longitudinale. Cette différenciation ne s'étend jamais au-delà du deuxième segment après la blessure. Comme l'avait observé Thermes à un niveau plus antérieur [2], le tissu chloragogène et les organes segmentaires participent aussi à l'obturation. Le tube digestif est généralement extroversé et l'ectoderme cicatriciel glisse à sa rencontre sur l'amas cellulaire qui ferme la plaie.

Trois ou quatre jours après l'amputation, l'ectoderme cicatriciel et l'endoderme se rejoignent, assurant ainsi une cicatrisation définitive. A la limite de la section, l'ancien épiderme montre des divisions en rapport avec la formation de l'épiderme cicatriciel. Ce dernier a formé une cuticule tandis que l'épithélium intestinal extroversé perd sa basale dans ses parties les plus éloignées de l'anus. Ventralement, l'extrémité sectionnée de la chaîne nerveuse et les fibres qui s'en échappent sont en contact avec l'épiderme cicatriciel et les cellules mésodermiques dédifférenciées.

Six jours après la section, le mésoderme et, à un degré moindre, l'épiderme cicatriciel, montrent des phénomènes d'activation. A l'extrémité et au-dessus de la chaîne nerveuse, certaines cellules mésodermiques présentent un rapport nucléoplasmique élevé : noyau volumineux avec un nucléole très basophile au sein d'un cyctoplasme également très baso-

phile. Il s'agit là de mésoblastocytes [Stolte ([3])] dont la provenance, somatopleure, musculature longitudinale et dissépimentaire est bien visible. Dans l'épiderme cicatriciel, cytoplasmes et noyaux sont également basophiles, mais l'activation semble moins nette que dans le mésoderme. Cependant des divisions peuvent y être observées 8-10 jours après l'amputation.

Dix ou vingt jours après la section, on observe qu'il y eu reconstitution des muscles circulaires et longitudinaux dans le dernier segment, vraisemblablement à partir des cellules mésodermiques préalablement dédifférenciées. L'activité des cellules mésodermiques à l'extrémité de la chaîne nerveuse persiste; certaines cellules pouvant même se diviser. Quelques mitoses peuvent être aussi observées dans l'endoderme du dernier segment et dans l'épiderme cicatriciel qui reprend une structure normale. Deux mois après la section, la structure ainsi décrite persiste.

L'amas de cellules mésodermiques activées présent à l'extrémité de la chaîne nerveuse est analogue à celui qu'on observe chez les individus intacts. Il correspondrait à la zone de bourgeonnement des nouveaux sétigères. Les phénomènes de dédifférenciation et d'activation observés à la suite d'une section pratiquée en dehors de la période de diapause semble donc devoir être interprétés comme conduisant : 1° à la mise en place du pygidium et de la zone de bourgeonnement des nouveaux sétigères; 2° à la reconstitution des tissus dans les deux segments précédant la section où se sont produits les phénomènes de dédifférenciation. Mais le bourgeonnement de nouveaux segments fait totalement défaut.

Chez certaines Annélides polychètes, l'absence de pouvoir régénérateur dans certaines régions du corps est due à l'absence d'activation dans l'un des tissus ectodermique ou mésodermique. Le défaut de pouvoir régénérateur caudal chez les Lombrics à diapause serait lié à un mécanisme différent. Diverses données indiquent que, chez les Lombrics, les phénomènes de régénération ainsi que les phénomènes de diapause sont sous la dépendance de neurosécrétions.

On sait (Casanova, Durchon, Clark et Bonney, Hauenschild) que chez diverses Annélides le bourgeonnement de nouveaux sétigères est régi par la présence d'une neurosécrétion cérébrale qui n'est cependant pas indispensable à la reconstitution du pygidium. On pourrait supposer que, chez les espèces à diapause, cette hormone de croissance n'est mise en circulation que durant la période de diapause et fait défaut durant la période d'activité. Mais d'autres faits sont en contradiction avec cette interprétation. Chez *Eophila dollfusi* ([4]), comme chez *Allolobophora icterica* ([5]), la régénération postérieure ou, tout au moins, la diapause sont provoquées par l'ablation des ganglions cérébroïdes. Dans ce cas, il semblerait que le système nerveux antérieur inhibe la croissance du régénérat jusqu'à la période de diapause suivante. Les hypothèses émises pour les Oligochètes d'une part et les Polychètes d'autre part, semblent donc

contradictoires. L'unité des mécanismes hormonaux dans ces deux classes reste encore à préciser.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) M. Boulot et A. Gallissian, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3403.
(2) G. Thermes, *R. C. Seminar. Fac. Sc. Univ. Cagliari*, 30, nos 3-4, 1960, p. 171.
(3) H. A. Stolte, *Bronns Klass. u. Ordn. d. Tierreichs. Oligochæta*, 5. Lief., 1955, p. 739.
(4) A. Gallissian, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1158.
(5) M. Saussey, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Marseille.)

BIOLOGIE. — *Modifications expérimentales de l'aspect et de la structure de l'exuvie (mue nymphale) chez* Bombyx mori *L.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Robert Ratel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les exuvies épaisses sont dues à la persistance de l'endocuticule qui est habituellement dissoute par le liquide exuvial. Celui-ci, dilué par une infiltration de sang, attaquerait insuffisamment les protéines de la cuticule.
Les images électroniques de ces cuticules épaisses montrent une alternance régulière de bandes dissoutes (vides) et non dissoutes (opaques). Celles-ci, probablement plus riches en protéines. Après action de protéase, les exuvies épaisses s'amenuisent.

Au cours d'expériences diverses, il fut remarqué [J.-J. Bounhiol, 1938 (1)] que des chenilles opérées présentaient, à la mue nymphale, une exuvie anormalement épaisse et coriace. D'autre part, lorsque l'intervention consistait en une striction du corps par une ligature serrée, un liquide abondant, d'abord clair puis brunissant, s'amassait sous l'exuvie en formation.

L'étude structurale et la genèse des exuvies épaisses, longtemps différée, vient d'être entreprise en combinant les interventions expérimentales, les techniques histologiques et la microscopie électronique.

Pour commencer, nous avons uniquement étudié des vers ayant subi au début du filage une ligature entre les segments abdominaux 3 et 4. De tels vers restent à l'état larvaire en arrière de la ligature tandis que leur partie avant se nymphose.

Une étude histologique comparative du ver à soie normal et du ver ligaturé a permis de constater :

1° que la taille des glandes exuviales de Verson est à peu près normale, mais que le cytoplasme périnucléaire est réduit et que toute la cuticule est envahie par la confluence des vacuoles (de 10 à 20 μ) qui sont individualisées chez le témoin;

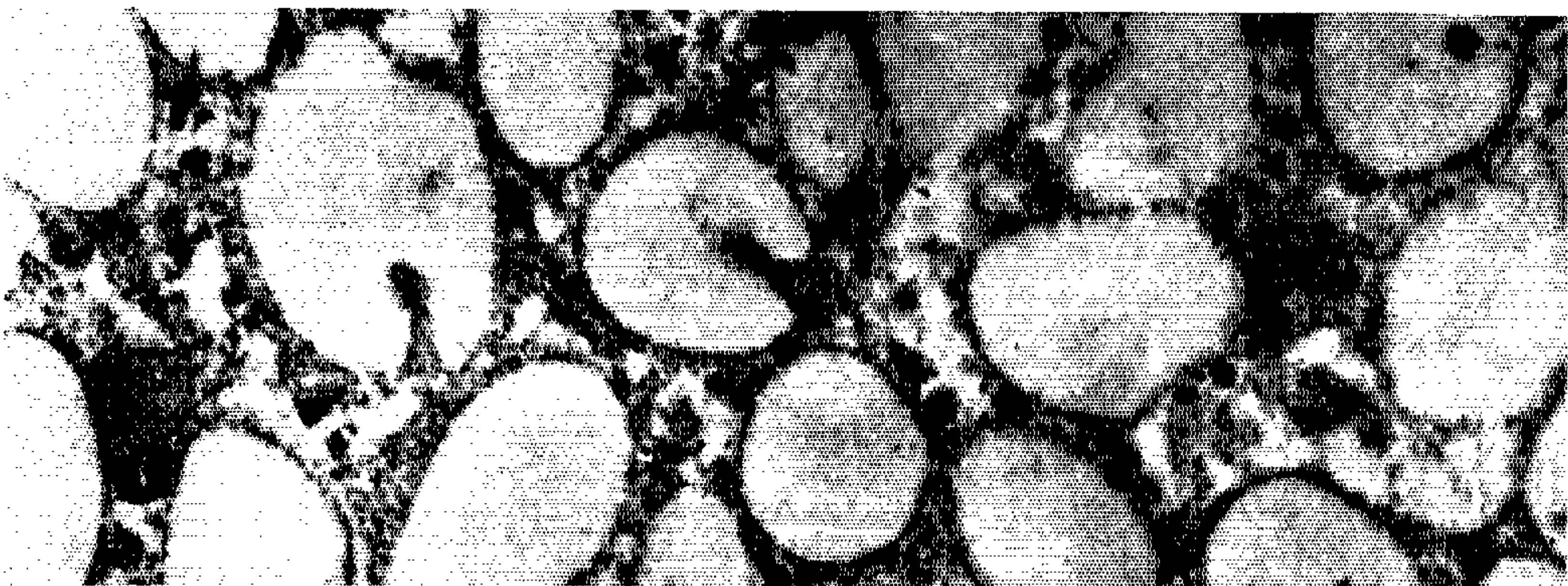
2° que l'épiderme de la nymphe formée dans la partie antérieure du ver ressemble à celui d'une prénymphe : lacunes ou vacuoles irrégulières et

Explication des Figures.

Fig. 1. — Ver à soie normal, dernière exuvie larvaire (G × 3 200), l'épaisseur de l'endocuticule est exagérée par l'obliquité de la coupe. A l'*extrême gauche*, la surface et l'épicuticule; *à droite*, la zone bulleuse.
Fig. 2. — Zone bulleuse (G × 33 000).
Fig. 3. — Exuvie de ver ligaturé (coupe à peu près radiaire); *à gauche*, épicuticule; *à droite*, les couches profondes d'endocuticule peu ou pas attaquées; *au centre*, des bandes claires et sombres alternantes avec ponts entre elles.
Fig. 4. — Bandes et ponts (G × 32 000).



1



2



3



4

étroites entre des masses cytoplasmiques nucléées et non à celui d'une nymphe (larges espaces séparant des cellules en colonnettes minces).

La nouvelle cuticule est identique à celle d'une nymphe normale, pas d'anomalies de ce côté mais la cuticule en exuviation a 50 μ (au lieu de 10, et ressemble à celle d'une prénymphe qui commence à peine à être attaquée par le liquide exuvial.

Au microscope électronique. — D'après des coupes de quelques centaines d'angströms colorées à l'acétate d'uranyle ou au plomb, la cuticule prénymphale normale présente une zone superficielle lamellaire et une zone profonde « bulleuse » (*fig.* 1). La première a le même aspect que les cuticules des étapes précédant la prénymphose : on y voit l'épicuticule externe striée radiairement (1/10 de micron), puis l'épicuticule interne d'épaisseur plus irrégulière s'enfonçant plus ou moins dans l'endocuticule, puis les lamelles de l'endocuticule qui apparaissent plus régulières et plus fines que sur les coupes histologiques. Elles ont 0,5 μ d'épaisseur et sont jointives.

La zone « bulleuse », absente avant la prénymphose, serait l'image de l'attaque de l'endocuticule profonde par le liquide exuvial : les bulles (de 0,5 μ) sont en files parallèles aux lamelles voisines encore distinctes mais déjà granuleuses; plus vers l'intérieur, elles confluent et forment des lacunes orientées irrégulièrement mais dont l'aspect bosselé rappelle les bulles formatrices.

A un fort grossissement (*fig.* 2), les bulles dont la taille est variable, sont baignées par un milieu granuleux hétérogène.

Un bon nombre d'entre elles, petites et grandes, ont un contour incisé; dans l'incision, le milieu granuleux pénètre.

L'*exuvie épaisse* comprend une épicuticule semblable à la normale mais au-dessous, une endocuticule beaucoup plus importante *sans zone bulleuse* sous-jacente. De plus, cette endocuticule ne forme plus une masse compacte; les strates sont séparées par des espaces vides (?) d'épaisseur équivalente (*fig.* 3).

Au plus fort grossissement, les parties persistantes sont reliées entre elles par des ponts qui fragmentent l'espace vide intermédiaire (*fig.* 4). Tout se présente comme si le liquide intercuticulaire, physiologiquement déficient chez les vers opérés, ne dissolvait plus qu'une couche sur deux ou qu'une partie de chaque couche.

Par les expériences suivantes, nous avons cherché à préciser la cause et la nature de cette déficience du liquide exuvial.

Une des causes envisagée a été la dilution du liquide exuvial par de l'hémolymphe franchissant le tégument, alors encore perméable, de la nymphe en formation. Ce phénomène découvert par Ch. Jeuniaux à la suite d'études effectuées partie à Bordeaux, partie à Liège [(2), (3)] chez des vers acéphalisés par ligature, se traduit en particulier par l'apparition, dans le liquide sous-exuvial, des acides aminés du sang.

Pour démontrer le rôle de ce passage du sang dans la réalisation des exuvies épaisses, nous avons administré par voie sanguine ou par voie buccale, aux vers ligaturés, des solutions hypertoniques variées dans le but d'empêcher l'hémolymphe de passer dans l'espace intercuticulaire.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par ingestion forcée (par pipette) d'une solution de Ringer renforcée en NaCl.

Les vers ligaturés, ainsi traités, présentent un liquide sous-cuticulaire peu abondant et une exuvie mince; la nymphe dépouillée manuellement est volumineuse presque aussi « dodue » qu'une nymphe normale.

Ainsi, les exuvies épaisses semblent dues à un passage transtégumentaire d'hémolymphe.

Cependant la disparition de certaines zones et la conservation d'autres suggère que le sang n'agit pas comme un simple diluant. En attendant d'avoir de la chitinase à notre disposition, nous avons injecté sous l'exuvie d'un ver ligaturé en mue nymphale, une protéase banale (papaïne). Deux jours après, les exuvies de ces vers étaient beaucoup plus minces que celles des vers non traités. Ainsi chez les vers ligaturés, le liquide exuvial serait déficient surtout par sa fonction protéolytique. Bien que l'étude électronique n'ait pu encore être réalisée, il peut être envisagé que la protéase de renfort injectée a attaqué tout ou partie des lamelles et des ponts qui subsistaient.

Peut-être l'hémolymphe détourne-t-elle sur ses protéines les protéases du liquide exuvial qui ne pourraient plus, dès lors, agir sur les protéines de la cuticule, conception que nous cherchons à étayer, par de nouvelles expériences.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) J.-J. Bounhiol, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, Suppl. XXIV, 1938.
(2) Ch. Jeuniaux et M. Amanieu, *Arch. int. Physiol. et Bioch.*, 63, 1955, p. 94-103.
(3) Ch. Jeuniaux, *Ibid.*, 66, 1958, p. 121.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. et Centre de Microscopie électronique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'hormone cérébrale des Néréidiens sur la croissance des ovocytes. Étude en culture organotypique.* Note (*) de MM. **Maurice Durchon** et **André Dhainaut** ([1]), présentée par M. Étienne Wolff.

Les observations effectuées en culture organotypique sur des ovocytes de *Nereis diversicolor* montrent qu'en l'absence d'hormone on assiste : à un accroissement de taille, à une accumulation de fibrilles ribonucléoprotéiniques dans la zone périnucléaire et corrélativement au rejet du vitellus à la périphérie cellulaire. En présence d'hormone, la structure des ovocytes ne subit pas de transformations.

L'ensemble des résultats obtenus conduit à la conclusion que l'hormone cérébrale des Néréidiens agit vraisemblablement comme régulateur des synthèses de RNA.

Hauenschild (1956) ([2]), Choquet (1962) ([3]) ont montré que l'ablation du prostomium pratiquée sur des individus femelles de *Platynereis dumerilii* Aud. et M. Edw. et de *Nereis pelagica* déterminait une croissance rapide des ovocytes. Plus récemment, Clark et Ruston (1963) ([4]) ont décrit un phénomène semblable chez *Nereis diversicolor* O. F. Müller. Aucun examen cytologique précis n'ayant été fait, nous avons repris l'étude de ce problème, en culture organotypique, chez *Nereis diversicolor*.

Matériel et techniques. — Les *N. diversicolor* ont été récoltées dans le port de Boulogne ([5]). Après ponction cœlomique pour étude de l'état génital par mesure du diamètre ovocytaire, les individus femelles sont isolés en eau de mer stérile additionnée de pénicilline et de streptomycine pendant 3 à 4 jours. Le milieu de culture employé est celui qui a été mis au point par Durchon et Schaller ([6]). Les parapodes explantés sont cultivés à la température de 20°C, soit isolément, soit en association avec un prostomium d'individu jeune. Ces deux types de culture permettent d'étudier à partir d'une souche unique l'évolution des ovocytes, soit en l'absence, soit en présence d'hormone cérébrale. Un total de 110 parapodes ont été cultivés; ils ont été prélevés sur des femelles ayant respectivement des ovocytes d'un diamètre de 50 à 150 μ au moment de la mise en culture.

Des examens ont été effectués sur le vivant et sur coupes histologiques aux 10e et 20e jours. Les fixations ont été faites au Helly ou au Carnoy; les coupes d'une épaisseur de 7 μ ont été colorées au bleu de toluidine à pH 4,6 ou au Brachet pour l'étude des ribonucléoprotéines, soit au Damas ou au Volkonvsky pour le vitellus et au bleu Alcian pour les mucopolysaccharides.

Résultats. — Nous envisagerons successivement les résultats obtenus par les examens d'ovocytes frais et l'étude des coupes histologiques.

1° *Ovocytes frais.* — Après dilacération des parapodes, l'examen microscopique permet de constater dès le 10e jour une importante augmentation de taille des ovocytes contenus dans les parapodes cultivés en l'absence d'hormone; par contre, dans le cas d'associations parapode-prostomium,

les ovocytes n'accusent qu'une croissance très lente. Cette différence de comportement entre ovocytes soumis ou non à l'influence de l'hormone cérébrale est surtout importante pour des ovocytes ayant, au moment de la mise en culture, un diamètre compris entre 50 et 100 μ. Un exemple en est fourni (tableau I) pour des ovocytes d'un diamètre initial de 60 μ qui ont subi, en l'absence d'hormone, un accroissement de taille moyen de 40 μ en 10 jours, de 100 μ en 20 jours; dans les parapodes associés à un prostomium des ovocytes de la même souche, soumis à l'action hormonale, ne présentent en 20 jours qu'un accroissement de 30 μ en moyenne.

TABLEAU I.

Influence de l'hormone cérébrale sur la croissance des ovocytes.
Diamètre ovocytaire initial : 60 μ.

Diamètre ovocytaire après			
10 jours de culture		20 jours de culture	
en absence d'hormone.	en présence d'hormone.	en absence d'hormone.	en présence d'hormone.
102 ± 15 μ (74)	97 ± 17 μ (62)	118 ± 12 μ (135)	85 ± 20 μ (139)
115 ± 12 μ (73)	–	131 ± 14 μ (109)	–

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de mesures effectuées.

D'autre part, un simple examen microscopique, sans coloration préalable, révèle que les ovocytes cultivés en présence d'hormone ont conservé une structure semblable à celle des ovocytes examinés au moment de l'explantation. Mais, les ovocytes soustraits à l'action hormonale ont un aspect beaucoup plus clair, indice d'une perturbation dans la vitellogenèse. Très souvent après 20 jours de culture ces ovocytes montrent des signes de dégénérescence.

2° *Étude histologique.* — Après 10 et 20 jours dans les ovocytes cultivés en présence d'hormone les ribonucléoprotéines sont régulièrement réparties entre les granules vitellins qui sont eux-mêmes distribués d'une façon homogène dans le cytoplasme (*fig.* 1 et 2). Tous les caractères cytologiques

EXPLICATION DES FIGURES.

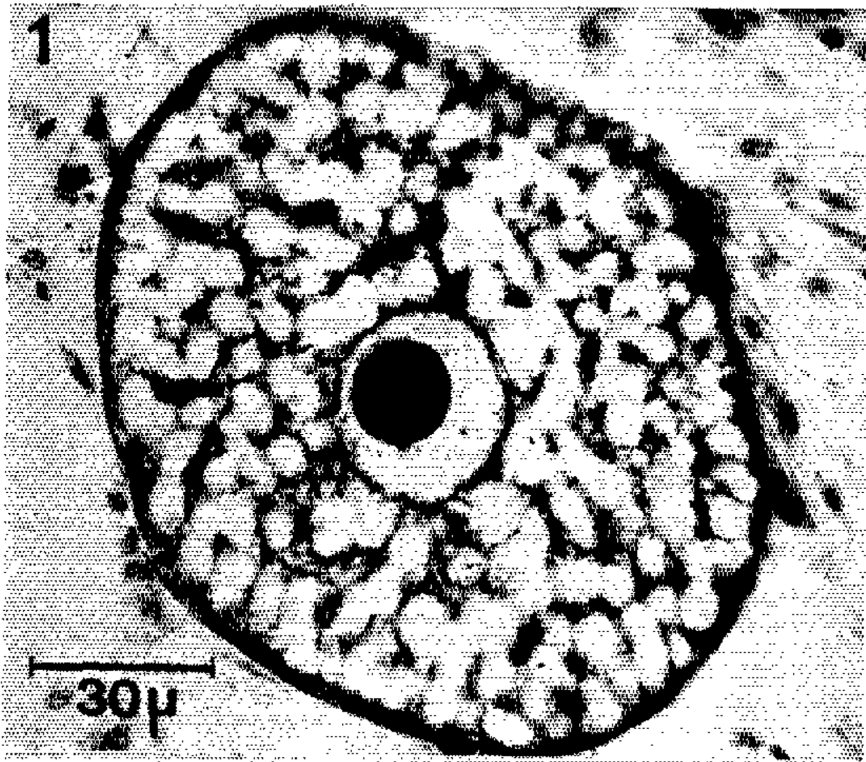
Fig. 1 et 2. — Ovocytes après 20 jours de culture en présence d'hormone. La répartition des ribonucléoprotéines (*fig.* 1) et du vitellus (*fig.* 2) est identique à celle d'ovocytes fixés au moment de l'explantation.

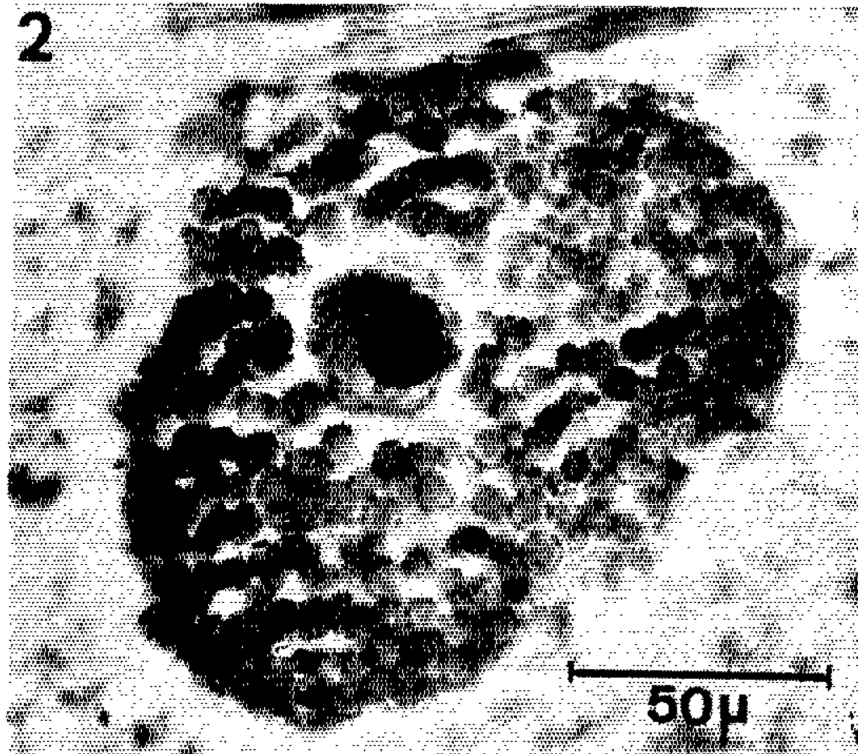
Fig. 3. — Ovocyte après 10 jours de culture en absence d'hormone : hétérogénéité du nucléole et condensation de ribonucléoprotéines.

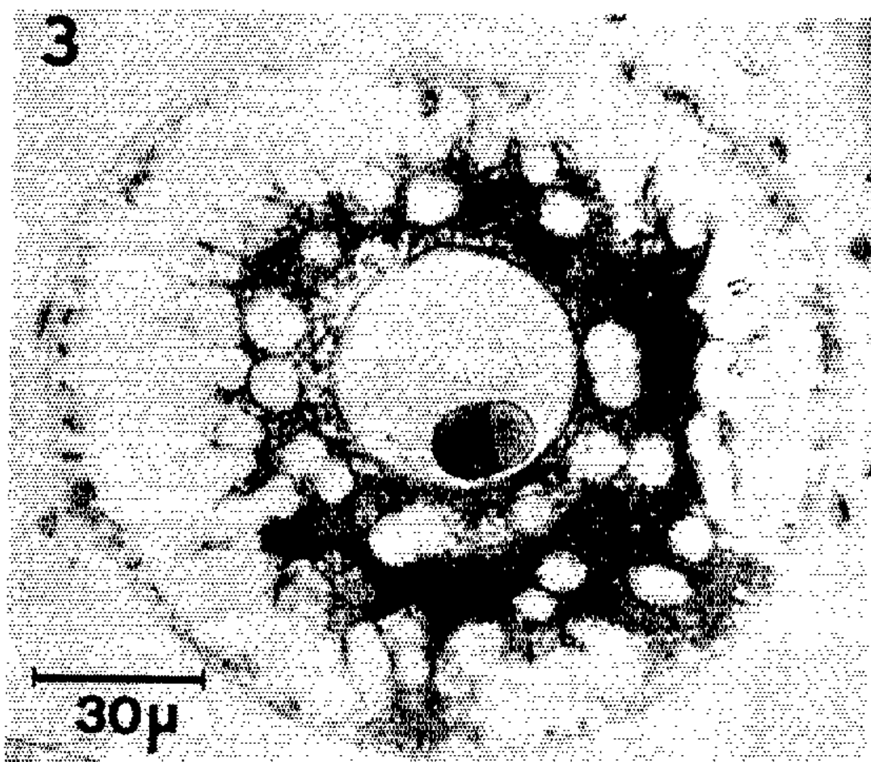
Fig. 4. — 10 jours de culture en absence d'hormone; disposition périphérique du vitellus et formations basophiles autour du noyau (flèche).

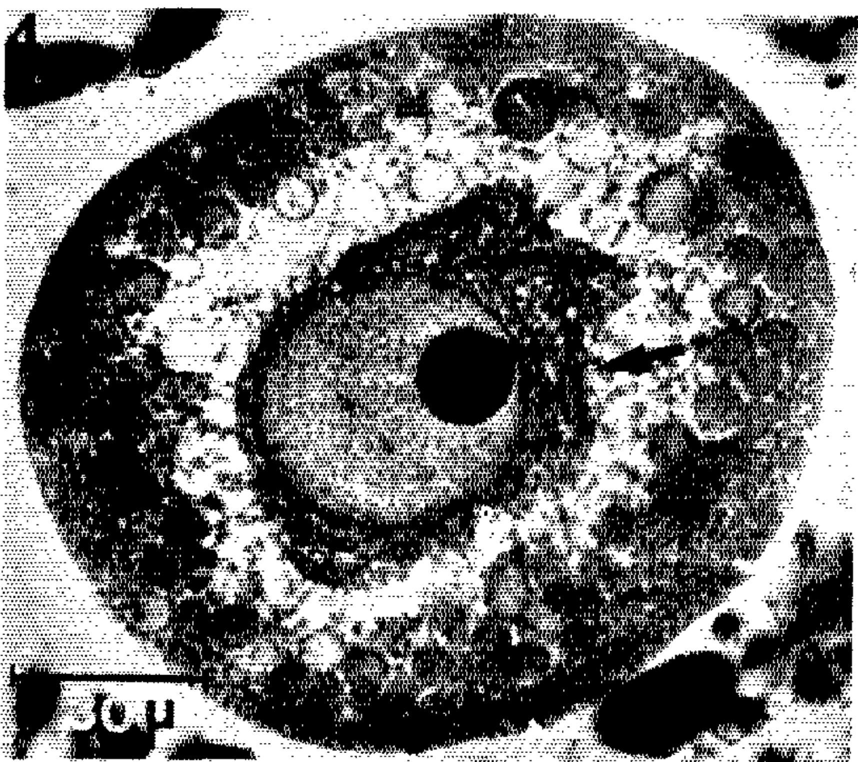
Fig. 5. — 20 jours de culture en absence d'hormone; individualisation des structures fibreuses, basophiles (flèches). N, noyau.

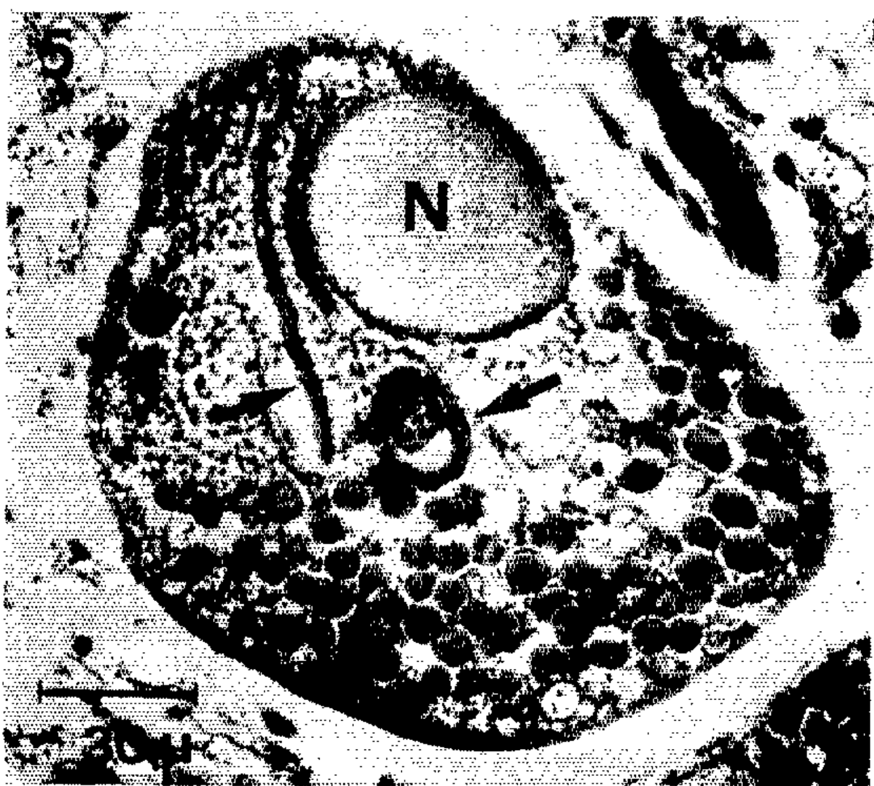
Fig. 6. — Ovocyte en dégénérescence après 20 jours de culture en l'absence d'hormone.

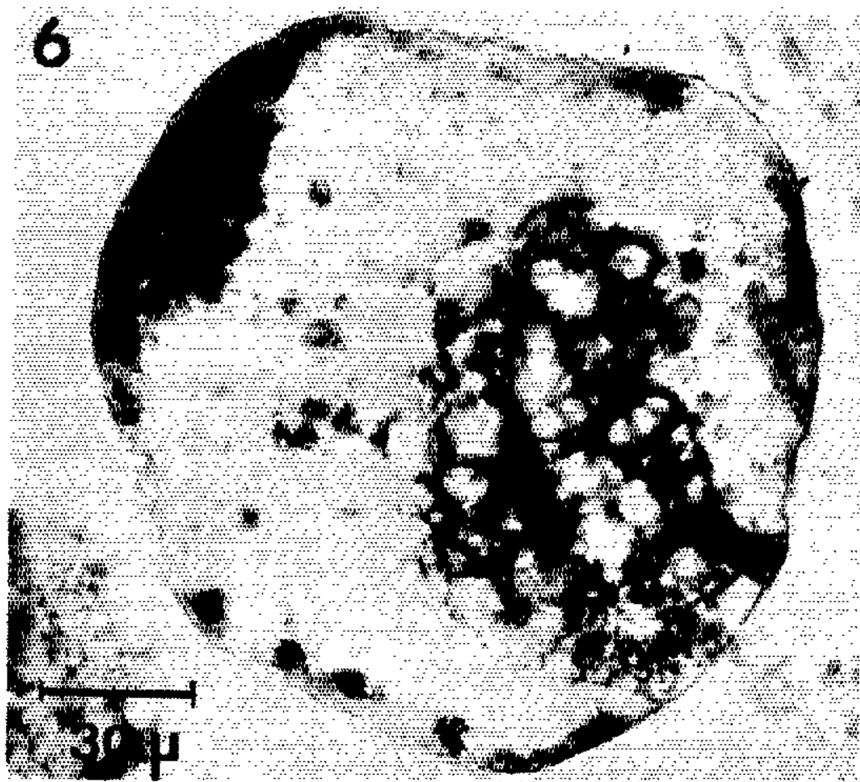

1
30μ


2
50μ


3
30μ


4


5
N


6
30μ

y compris ceux du noyau et du nucléole sont identiques à ceux des ovocytes fixés au moment de l'explantation.

En absence d'hormone de profonds remaniements apparaissent au 10e jour; ils se caractérisent par une augmentation de taille du noyau et d'importantes modifications du nucléole qui présente une vésicule chromophobe d'aspect granuleux. Les colorations au bleu de toluidine et au Brachet révèlent une concentration de substances basophiles autour du noyau (*fig.* 3). L'action de la ribonucléase confirme la prédominance de RNA dans ces formations à structure fibrillaire. Corrélativement le vitellus se trouve rejeté à la périphérie de l'ovocyte (*fig.* 4).

Au 20e jour de culture la condensation des ribonucléoprotéines s'est accentuée dans la zone périnucléaire où l'on observe alors la présence d'amas et de filaments pyroninophiles (*fig.* 5). D'autre part, on assiste à une vacuolisation des granules vitellins et le nucléole, devenu très hétérogène, est appauvri en RNA. Des formations mucopolysaccharidiques apparaissent près de la membrane ovocytaire. On note enfin, à ce moment, de nombreux cas de dégénérescence d'ovocytes où toute structure organisée a disparu.

Conclusion. — Les observations effectuées montrent qu'en l'absence d'hormone les ovocytes subissent de profondes modifications. Ces remaniements ne peuvent pas être imputés aux conditions de culture puisque des ovocytes issus d'un même individu, cultivés dans des conditions identiques, mais en présence d'hormone gardent une structure semblable à celle des ovocytes examinés au moment de l'explantation.

La notable augmentation de taille n'est pas corrélative d'une accélération de la vitellogenèse; elle est peut-être due à un changement de perméabilité de la membrane. Le fait le plus remarquable est la brusque accumulation de ribonucléoprotéines dans la zone périnucléaire, ce qui suggère que l'hormone cérébrale des Néréidiens pourrait agir comme régulateur des synthèses de RNA au cours de la croissance des ovocytes.

Dans une ovogenèse naturelle la synthèse des ribonucléoprotéines doit augmenter régulièrement par suite de l'abaissement graduel du taux de sécrétion hormonale. Dans les conditions expérimentales, une brusque disparition de la source d'hormone cérébrale provoque une accélération spécifique des synthèses de RNA; finalement ce déséquilibre du métabolisme ovocytaire aboutit à une dégénérescence.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme L. Meunier et Y. Himpens.

(2) *Z. Naturfor.*, 11 *b*, 1956, p. 125-132.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1112-1114.

(4) *Gen. and Comp. Endoc.*, 3, 1963, p. 529-541.

(5) M. Richard, Assistant à l'Institut de Biologie marine de Wimereux, nous a procuré ce matériel.

(6) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOCHIMIE. — *Action comparée de l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique et du 2 : 4-dinitrophénol sur les phosphorylations oxydatives des mitochondries hépatiques de Rat.* Note (*) de MM. **Jean Roche**, Membre de l'Académie, **Raymond Michel** et **André Leblanc.**

Les hormones thyroïdiennes et leurs dérivés acétiques sont des inhibiteurs de la synthèse de l'adénosinetriphosphate. L'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique (TA_3), métabolite de la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine (T_3), et le 2 : 4-dinitrophénol (DNP) augmentent la respiration des mitochondries hépatiques isolées de Rat lorsque celle-ci est faible. L'action de TA_3 se situe vraisemblablement au niveau de l'étape où s'effectue la fixation du phosphate au cours de la synthèse de l'ATP.

Les hormones thyroïdiennes inhibent partiellement les phosphorylations oxydatives des mitochondries isolées, mais n'exercent leur effet qu'après une période d'incubation, nécessaire à leur fixation sur les sites actifs. Comme l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique (TA_3), métabolite de la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine (T_3) [1], agit sans temps de latence [2], nous l'avons retenu pour étudier l'influence des produits hormonaux thyroïdiens sur la consommation de O_2 dans divers états respiratoires, individualisés par Chance [3], et la comparer à celle du 2 : 4-dinitrophénol (DNP), agent découplant les phosphorylations oxydatives.

Les mitochondries hépatiques de Rat sont conservées dans le saccharose 0,25 M après leur préparation par la méthode de Schneider et Hogeboom partiellement modifiée [[4], [5]]. 1 ml de suspension finale correspond à 1 g de foie frais. La consommation de O_2 est mesurée par polarographie au moyen d'une électrode à oxygène (oxygraph G. M. E.) recouverte d'une couche de collodion. La solution tampon renferme : K_2HPO_4, 13.10^{-3} M; KH_2PO_4, 3.10^{-3} M; $MgCl_2$, 6.10^{-3} M; KCl, 58.10^{-3} M; NaCl, 26.10^{-3} M; NaF, 12.10^{-3} M.

On introduit au temps zéro le substrat hydrogéné (succinate $6,6.10^{-3}$ M ou le mélange glutamate $3,3.10^{-3}$ M-malate $3,3.10^{-3}$ M) puis, après équilibration, 50 μl de suspension mitochondriale renfermant 1 à 1,25 mg de protéine et, enfin, des produits divers : TA_3, DNP, ADP, ATP, rutamycine ou oligomycine. Les enregistrements des variations de la concentration en O_2 du milieu (micromoles O_2) en fonction du temps (minutes) à 25°C, indiquent les vitesses de respiration.

L'exemple reporté sur la figure 1 permet de comparer la respiration de mitochondries (AB) en présence de succinate comme substrat après addition de TA_3 (AB', partie gauche) ou de DNP (AB', partie droite), ADP étant ajouté en B ou en B'. On observe sur la figure 2 que la consommation de O_2, intense après addition d'ADP (temps B), est inhibée par la rutamycine (temps C), mais reprend en D sous l'action de TA_3 (partie gauche) et de DNP (partie droite).

Les résultats obtenus dans divers états respiratoires ([3]), lesquels dépendent de la présence de substrat et d'ADP, sont rassemblés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Influence de TA_3 2.10⁻⁵ M *ou de* DNP 1,7.10⁻⁵ M *sur la respiration mitochondriale en présence de substrat* (*succinate* 6,6.10⁻³ M *ou glutamate* 3,3.10⁻³ M *et malate* 3,3.10⁻³ M) *et d'*ADP 5,4.10⁻⁴ M, ATP 5,4.10⁻⁴ M, TA_3 2.10⁻⁵ M, DNP 1,7.10⁻⁵ M.

Dans la dernière expérience TA_3 ou DNP est ajouté après que l'ADP ait été entièrement phosphorylé en ATP.

Nature du produit actif étudié.	Nucléotide ajouté.	Respiration en % (avec substrat). Succinate.	Glutamate + malate.
(Témoin sans addition)		100	100
TA_3	–	165	153
DNP	–	350	270
–	ADP	480	510
TA_3	»	113	290
DNP	»	115	255
–	ATP	95-100	150
TA_3	»	127	82
DNP	»	287	305
–	ADP phosphorylé en ATP	54	76
TA_3	» » »	148	88
DNP	» » »	295	310

TABLEAU II.

Influence de TA_3 2.10⁻⁵ M *ou de* DNP 1,7.10⁻⁵ M *sur la respiration mitochondriale en présence de substrat* (*succinate* 6,6.10⁻³ M *ou glutamate* 3,3.10⁻³ M *et malate* 3,3.10⁻³ M), *d'oligomycine* 10 µg *ou de rutamycine* 10 µg *et d'*ADP 5,4.10⁻⁴ M.

Nature du produit actif étudié.	Antibiotique ajouté.	Respiration en % (avec substrat). Succinate.	Glutamate + malate.
(Témoin sans addition)		100	100
–	–	330	320
–	Oligomycine	75	43
TA_3	»	104	81
–	–	495	370
–	Oligomycine	100	40
DNP	»	220	170
–	–	340	305
–	Rutamycine	60	45
TA_3	»	85	80
–	–	340	305
–	Rutamycine	70	40
DNP	»	176	155

Les faits suivants se dégagent de ces résultats.

A. TA_3 active la consommation de O_2 de mitochondries hépatiques mises en suspension dans un milieu renfermant un substrat hydrogéné (succinate ou glutamate-malate), sans addition d'ADP. On se trouve alors dans les conditions qui correspondent, selon Chance ([3]), à l'état 4, où la respiration est lente et peu intense. L'introduction d'ATP dans le milieu ou sa formation endogène est sans influence sur l'action de TA_3.

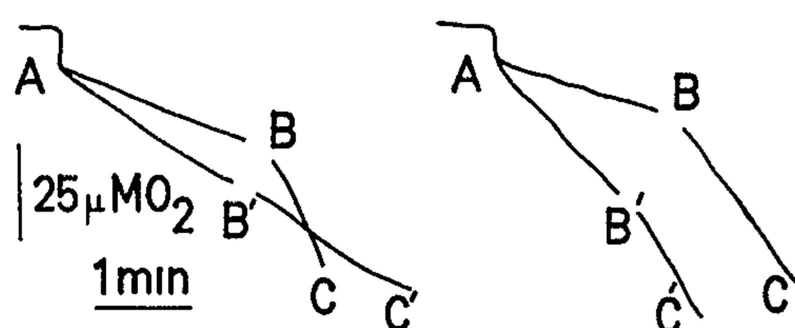


Fig. 1. — Tracés oxygraphiques (électrode à oxygène) de suspensions mitochondriales dans un tampon de pH 7,4 contenant du succinate $6,6.10^{-3}$ M comme substrat; température : 25° C.

AB, respiration des particules; BC, après addition d'ADP. Partie gauche : AB', respiration avec TA_3; B'C', après addition d'ADP. Partie droite : AB', respiration avec DNP; B'C', après addition d'ADP.

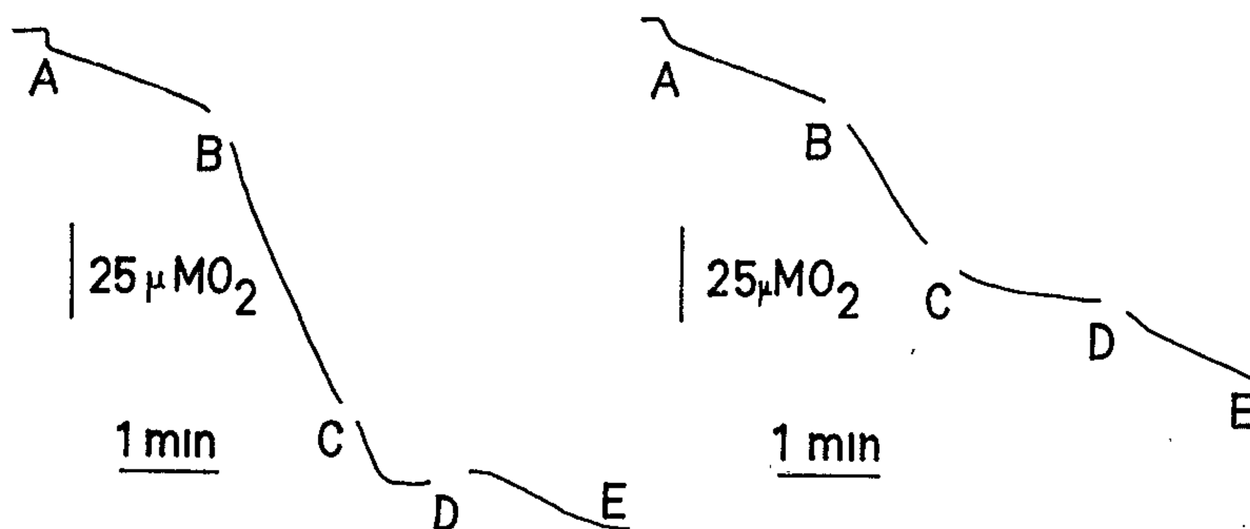


Fig. 2. — Tracés oxygraphiques (électrode à oxygène) de suspensions mitochondriales dans un tampon de pH : 7,4 contenant du succinate $6,6.10^{-3}$ M comme substrat; température 25° C.

AB, respiration des particules; BC, après addition d'ADP; CD, après addition de rutamycine 5 μg. Partie gauche : DE, respiration après addition de TA_3. Partie droite : DE, respiration après addition de DNP.

B. La respiration intense et rapide qui caractérise l'état 3, due à la présence simultanée de substrat et d'ADP, est toujours fortement ralentie par TA_3; le degré de freinage est alors variable, car il est sous la dépendance du contrôle respiratoire.

C. Après inhibition par la rutamycine ou l'oligomycine de la respiration particulaire consécutive à l'état 3, l'addition de TA_3 rétablit la consommation de O_2 à un niveau supérieur à celui enregistré au cours de l'état 4.

D. Dans toutes les conditions adoptées, DNP agit qualitativement de façon semblable au produit iodé, mais les réponses enregistrées sont toujours

plus intenses. Des expériences complémentaires réalisées en présence d'ADP, au cours desquelles nous avons ajouté du DNP $1{,}7.10^{-5}$ M après action de $TA_3 2.10^{-5}$ M, ou ces deux corps dans l'ordre inverse, ont montré que l'addition du second d'entre eux ne modifie pas la réponse respiratoire provoquée par l'introduction du premier.

Les conclusions suivantes découlent de notre travail :

1° TA_3 et DNP n'augmentent la respiration mitochondriale que lorsque celle-ci est faible, lorsque la biosynthèse d'ATP fait défaut. TA_3 intervient donc, comme DNP, sur les réactions de couplage des phosphorylations aux oxydations.

2° Le fait que l'inhibition respiratoire consécutive à l'addition de rutamycine ou d'oligomycine est en partie levée par TA_3 permet de considérer que l'action de celui-ci se situe avant la réaction d'échange ADP-ATP, ultime étape de la biosynthèse de l'ATP, sur laquelle porte l'action des antibiotiques.

3° DNP ne modifie pas l'intensité respiratoire (état 3) lorsqu'on l'ajoute après TA_3, ou inversement; aussi pourrait-on admettre que l'un et l'autre agissent au même point. Tel n'est cependant pas le cas, puisque le gonflement actif des mitochondries dû aux hormones thyroïdiennes n'a pas lieu en présence de DNP. Comme celui-ci provoque la destruction, au fur et à mesure de sa formation, du dérivé $A \sim M$ (6), TA_3 doit agir après la synthèse de ce produit, constitué aux dépens d'AH_2, intermédiaire des chaînes de transport d'électrons aux points d'articulation des phosphorylations oxydatives, et d'un facteur enzymatique M. Ce dérivé, à liaison de haut potentiel énergétique, intervient dans les processus de phosphorylation (7), dont le premier stade comporte la fixation de phosphate et le second un échange auquel participerait un intermédiaire enzymatique E([1] $A \sim M + P \rightleftharpoons M \sim P + A$; [2] $M \sim P + E \rightleftharpoons E \sim P + M$). Or, nous avons montré (8) que les hormones thyroïdiennes exercent leur action mitochondriale sur un dérivé phosphorylé impliqué dans la synthèse d'ATP. Les résultats actuels permettent de préciser cette notion; ils établissent, en effet, que l'action de l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique dérivant de T_3 porte sur la formation de $M \sim P$ (réaction [1]).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. Roche, R. Michel et P. Jouan, *Ciba Found. Coll. Endocrinol.*, 10, 1957, p. 168.
(2) F. Dickens et D. Salmony, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 645.
(3) B. Chance et G. R. Williams, *Adv. Enzymol.*, 17, 1956, p. 65.
(4) W. C. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 239.
(5) J. Roche, J. E. Rall, R. Michel, O. Michel et S. Varrone, *Biochim. Biophys. Acta*, 56, 1962, p. 188.
(6) G. R. Drysdale et M. Cohn, *J. Biol. Chem.*, 233, 1959, p. 1574.
(7) A. L. Lehninger, in *Biological Structure and Function*, T. W. Goodwin et O. Lindberg éd., Acad. Press, London et New York, 2, 1961, p. 31.
(8) R. Michel, O. Michel, P. Huet, M. Huet et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964 (sous presse).

(Laboratoire de Biochimie générale et comparée du Collège de France, Paris.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Influence de la solubilisation dans les solvants organiques sur l'acitivité transformante de l'acide désoxyribonucléique de* B. Subtilis ([1]). Note (*) de Mme **Gisèle Beck**, Mlle **Marie-Madeleine Schreiber** et Mme **Geneviève Aubel-Sadron**, transmise par M. Jean Roche.

La précipitation de l'acide désoxyribonucléique de *B. Subtilis* sous forme de sel de triméthyl-hexadécyl-ammonium, sa solubilisation dans l'éthanol ou la diméthyformamide et sa régénération sous forme de sel de sodium laissent subsister 43 à 62 % de l'activité transformante dans le cas de l'éthanol et 10,5 à 28 % dans le cas de la diméthylformamide.

Dans des travaux précédents [(2), (3)], nous avons montré que la précipitation des acides nucléiques sous forme de sel d'ammonium quaternaire, la solubilisation dans les solvants organiques et la régénération sous forme de sel de sodium altèrent la structure secondaire du DNA. Cette dénaturation est mise en évidence par une polydispersité accentuée visible à la sédimentation et par l'augmentation de l'absorption spécifique à 260 μm et du rapport $\varepsilon_{280}/\varepsilon_{260}$. Dans le cas du RNA [RNA du virus de la mosaïque du Tabac (4), RNA ribosomal de levure (5), RNA soluble de levure (6)], ce traitement n'affecte ni les propriétés physicochimiques ni l'activité biologique.

Il nous a semblé intéressant de compléter ce travail par une étude biologique du DNA. D. Luzzati (7) avait déjà observé dans le cas du DNA d'*Hemophilus Influenzæ* que la régénération du sel de sodium à partir des solutions non aqueuses conduit à un produit dont l'activité transformante résiduelle est de 1 à 5 %. Dans la présente Note, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus avec le DNA de *B. Subtilis*. Les DNA ont été préparés suivant la méthode de Marmur (8) à partir de la souche sauvage. La préparation du sel de triméthyl-hexadécylammonium, la solubilisation dans l'éthanol absolu ou la diméthylformamide et la régénération du sel de sodium ont été faites suivant la technique mise au point dans notre laboratoire (2). Pour l'étude de l'activité transformante vis-à-vis de la souche 168 (tryptophane —), nous avons utilisé la technique d'Anagnostopoulos et Spizizen (9). Les concentrations en DNA ont été déterminées suivant la technique de Burton (10).

L'ensemble des résultats portant sur huit préparations différentes de DNA est résumé dans le tableau I. Les pourcentages de transformation sont calculés à partir des valeurs correspondant à une concentration en DNA de 0,1 μg/ml. La figure 1 donne un exemple des résultats obtenus.

Pour tous les DNA étudiés, l'activité transformante est nettement moins élevée après la régénération; dans le cas du passage par l'éthanol elle reste de 43 à 62 % de l'activité initiale; dans le cas du passage par la diméthylformamide, les valeurs obtenues sont toujours plus faibles : 10,5 à 28 %. De même, si dans le cas des DNA régénérés après passage par

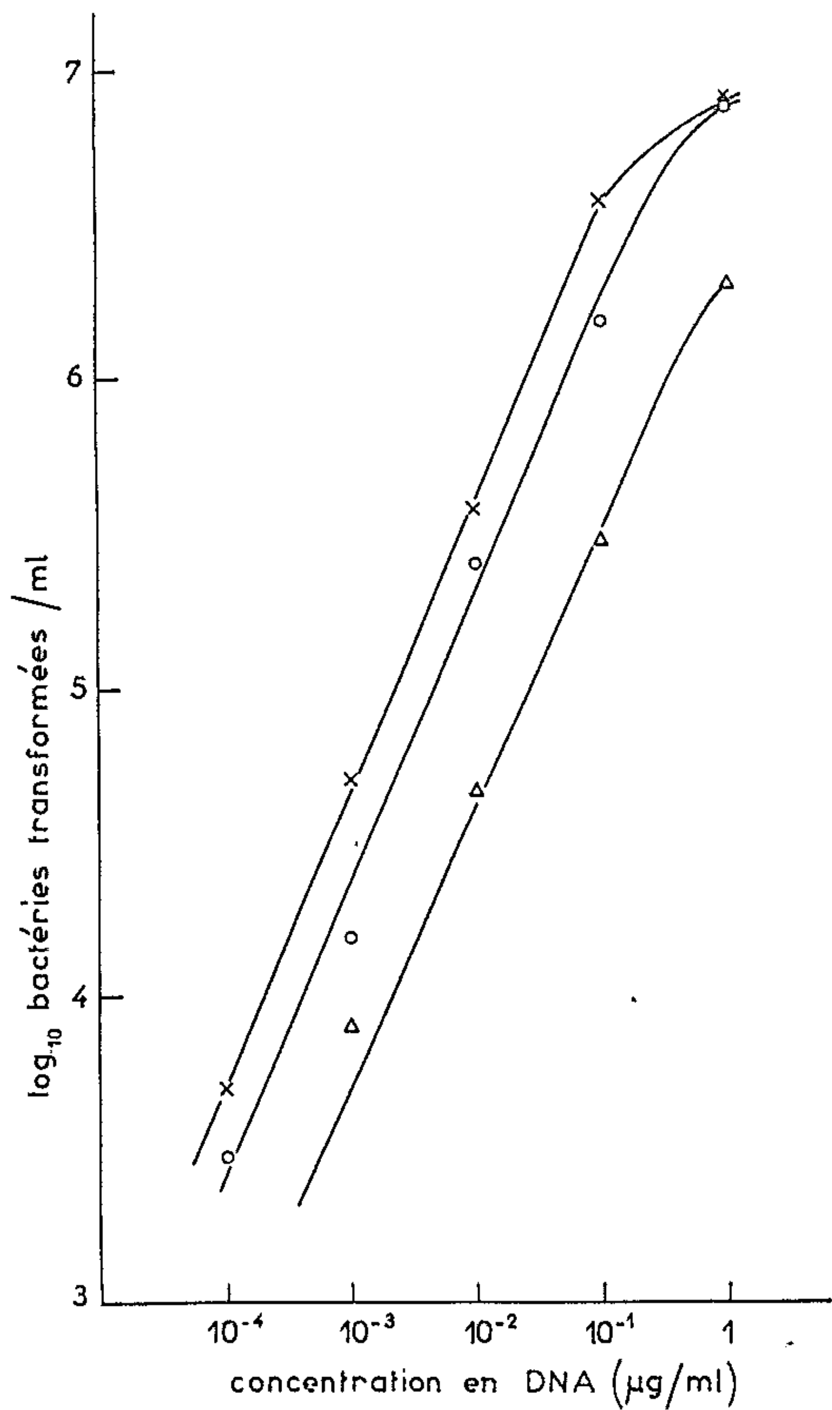
l'éthanol l'activité plateau est la même que pour le DNA initial, dans le cas de la régénération après passage par la diméthylformamide, l'activité plateau est toujours moins élevée. Néanmoins, dans tous les cas nous trouvons une activité transformante très supérieure à celle observée par

TABLEAU I.

Activité transformante du DNA *de* B. Subtilis *après passage sous forme de sel d'ammonium quaternaire, solubilisation dans les solvants organiques et régénération du sel de sodium.*

(Concentration en DNA : 0,1 μg/ml.)

	Pourcentage de transformation calculé par rapport à l'activité transformante du DNA non traité.							
Échantillon	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
DNA régénéré à partir de la solution dans l'éthanol	43	53	50	60	62,5	50	57	48,5
DNA régénéré à partir de la solution dans la diméthylformamide	16	12	20	23	13,5	10,5	10,5	28



Concentration en DNA et activité transformante (échantillon n° 7).

× DNA non traité;

○ DNA régénéré à partir de la solution dans l'éthanol;

△ DNA régénéré à partir de la solution dans la diméthylformamide.

D. Luzzati avec le DNA d'*Hemophilus Influenzæ* et du même ordre de grandeur que celle obtenue par Marmur et Lane avec les DNA de *D. Pneumoniæ* après dénaturation par la chaleur, suivie d'une renaturation par refroidissement lent ([11]).

L'inégalité de comportement biologique entre les DNA provenant de solutions organiques différentes nous semble pour le moment difficile à interpréter. Cependant l'ensemble des résultats est bien en faveur d'une renaturation imparfaite, déjà mise en évidence par l'étude physico-chimique.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) Ce travail a été effectué dans le cadre de la convention n° 61-FR-166 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

([2]) G. Aubel-Sadron, G. Beck et J. P. Ebel, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 11

([3]) G. Aubel-Sadron, G. Beck et J. P. Ebel, *Biochim. Biophys. Acta*, 80, 1964, p. 448.

([4]) L. Hirth, G. Lebeurier, G. Aubel-Sadron, G. Beck, J. P. Ebel et P. Horn, *Nature*, 188, 1960, p. 689.

([5]) J. H. Weil, *Thèse Doct. Sciences*, Strasbourg, 1964.

([6]) J. H. Weil, J. P. Ebel et R. Monier, *Nature*, 192, 1961, p. 169.

([7]) D. Luzzati, *Acides ribonucléiques et polyphosphates* (*Colloque international du C. N. R. S.*), Strasbourg, 1961, édit. C. N. R. S., Paris, 1962, p. 162.

([8]) J. Marmur, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 208.

([9]) C. Anagnostopoulos et J. Spizizen, *J. Bacteriol.*, 81, 1961, p. 741.

([10]) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.

([11]) J. Marmur et D. Lane, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 453.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la nature des radicaux libres induits par le rayonnement X dans l'acide désoxyribonucléique à l'état solide.* Note de (*) MM. **Albert Van de Vorst** et **Freddy Villée**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie le spectre de résonance paramagnétique de fibres de DNA irradiées avec le rayonnement X. Les résultats obtenus suggèrent une localisation des radicaux induits dans la paire de bases guanine-cytosine.

Durant ces dernières années, la méthode de la résonance paramagnétique électronique a été appliquée, par de nombreux auteurs [(1) à (13)], à l'analyse de l'effet des rayonnements ionisants sur les acides désoxyribonucléiques en phase solide. Mais, si le problème de la radiosensibilité est déjà assez avancé, il n'en est pas de même en ce qui concerne la nature des radicaux libres qui restait encore fort mal connue. Tout récemment cependant, Salovey et coll. (12), d'une part, et Ehrenberg et coll. (13), d'autre part, ont réussi à observer, dans différents échantillons irradiés sous vide, non seulement avec le rayonnement γ du ^{60}Co, mais aussi avec des électrons de 1 MeV, un spectre présentant une structure semblable à celle qui caractérise le signal détecté dans la thymine et la thymidine isolées. Ce résultat suggérait la possibilité d'une localisation préférentielle de ces dommages dans le noyau de la thymine [(12), (13)].

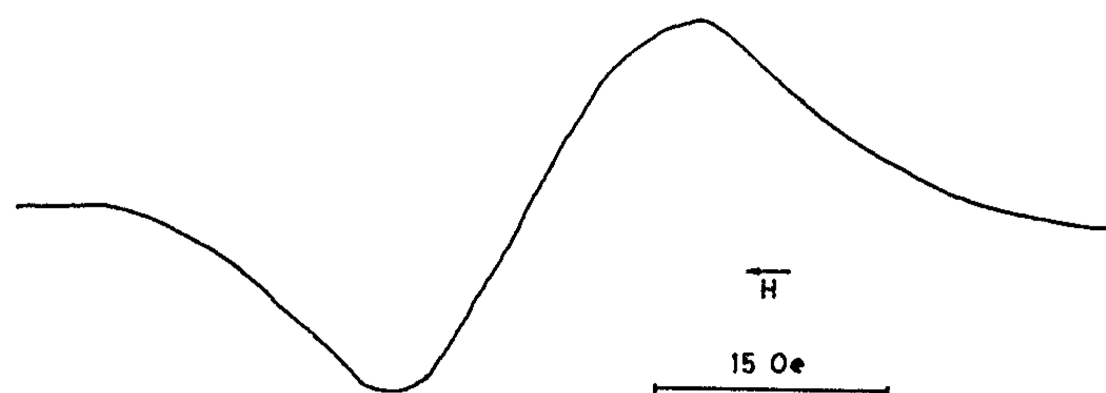


Fig. 1 *a*. — Spectre du DNA irradié sous vide à 100°K, observé sous vide à 150°K. Dose : 8,5 krad.

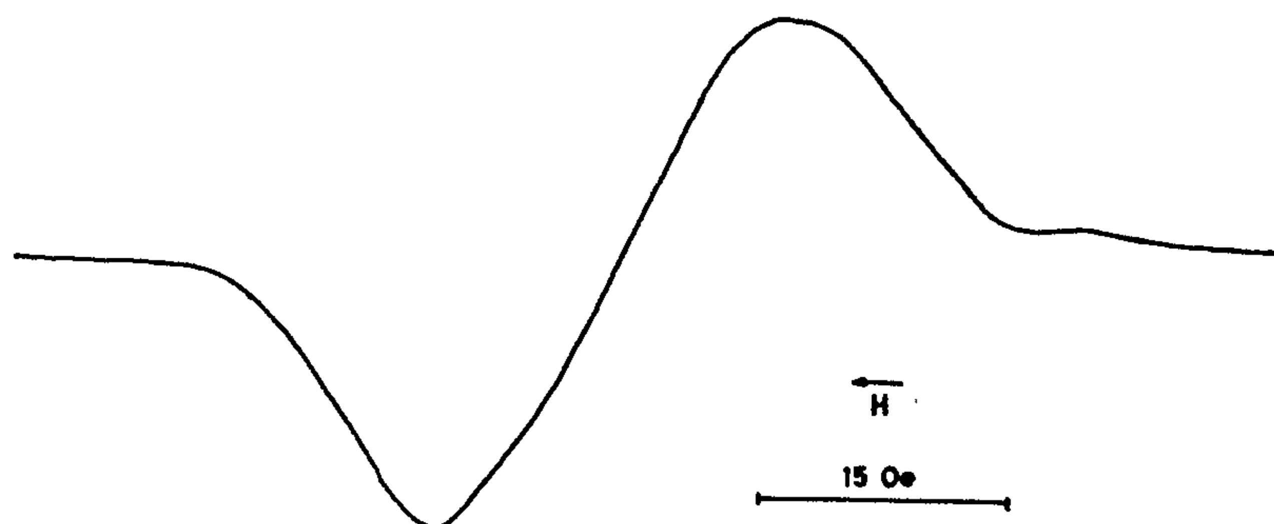


Fig. 1 *b*. — Spectre de la cytosine irradiée sous vide à 100°K, observé sous vide à 150°K. Dose : 127,5 krad.

Dans la présente Note, nous considérons essentiellement la forme du spectre obtenu pour un DNA de poids moléculaire égal à $1,9.10^6$, extrait du sperme de Saumon (*Calbiochem*), qui, au moins quant à l'origine, représente un des exemples traités par Salovey et coll. ([12]). Le coefficient d'extinction, rapporté à 1 at-g de phosphore et mesuré à 260 mμ, s'élevait à 6 600. Les échantillons soumis au rayonnement X (150 kV-10 mA)

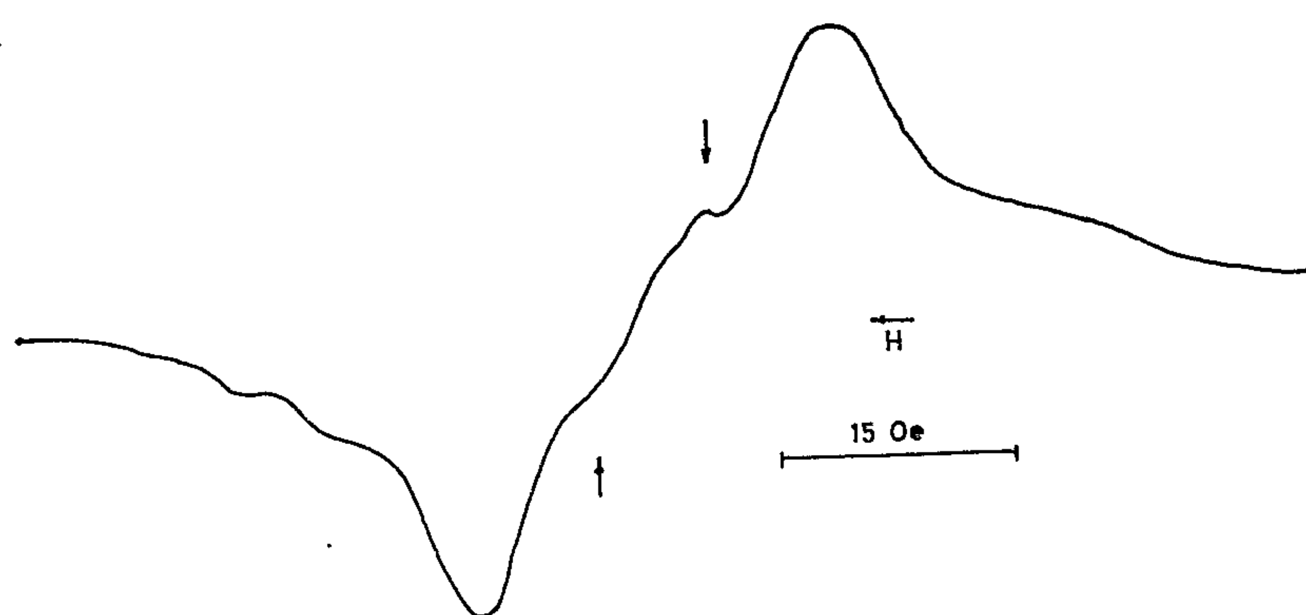


Fig. 2 *a*. — Spectre du DNA irradié sous vide à 100°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 68 krad.

étaient scellés sous un vide de 10^{-5} mm de mercure. Le nombre de radicaux libres se déduit de l'intensité des raies de résonance (spectromètre Varian du type 4502-06), selon la méthode du premier moment décrite par Köhnlein et Müller ([14]).

La figure 1 *a* représente le singulet obtenu à 150°K après irradiation à 100°K. La largeur aux points d'inflexion, qui s'élève à 20 Oe, correspond

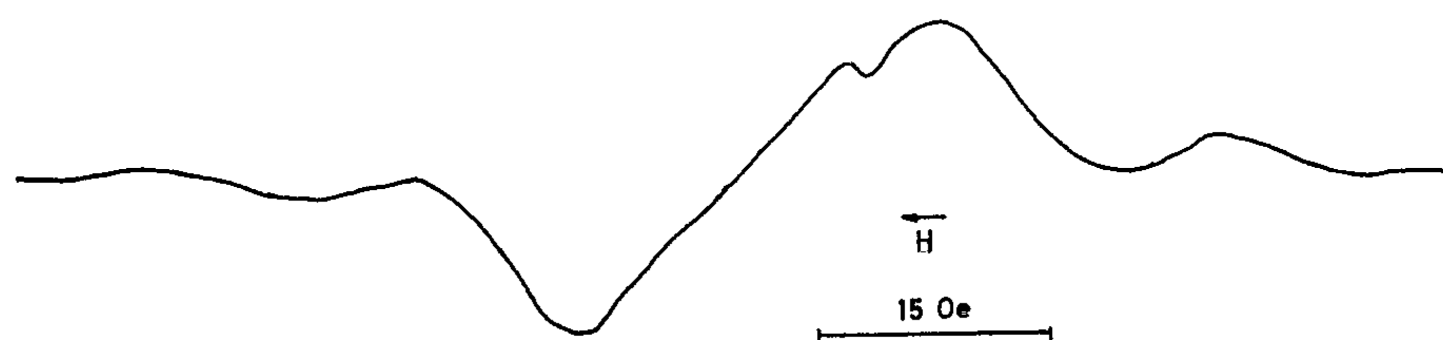


Fig. 2 *b*. — Spectre de la cytosine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 170 krad.

en fait à celle qui caractérise le singulet de la cytosine isolée (*fig.* 1 *b*). A 300°K, cette similitude subsiste, malgré le changement de forme des deux spectres (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). En effet, dans ces conditions, une légère complication de structure apparaît, qui laisse présumer la présence d'une raie plus étroite superposée à la raie large, d'une largeur voisine de 7,2 Oe. Comme cette caractéristique correspond précisément à la raie de la guanine isolée (*fig.* 2 *c*), il est naturel d'inférer que le spectre du DNA est, en fait, le résultat de la superposition des raies associées à ces deux

bases. La figure 2 *d* montre effectivement qu'il est possible de combiner les deux composantes des bases isolées, en choisissant convenablement les intensités relatives de celles-ci, de manière à obtenir le spectre de DNA. Il est à remarquer, d'autre part, que si les irradiations ont lieu à 100°K,

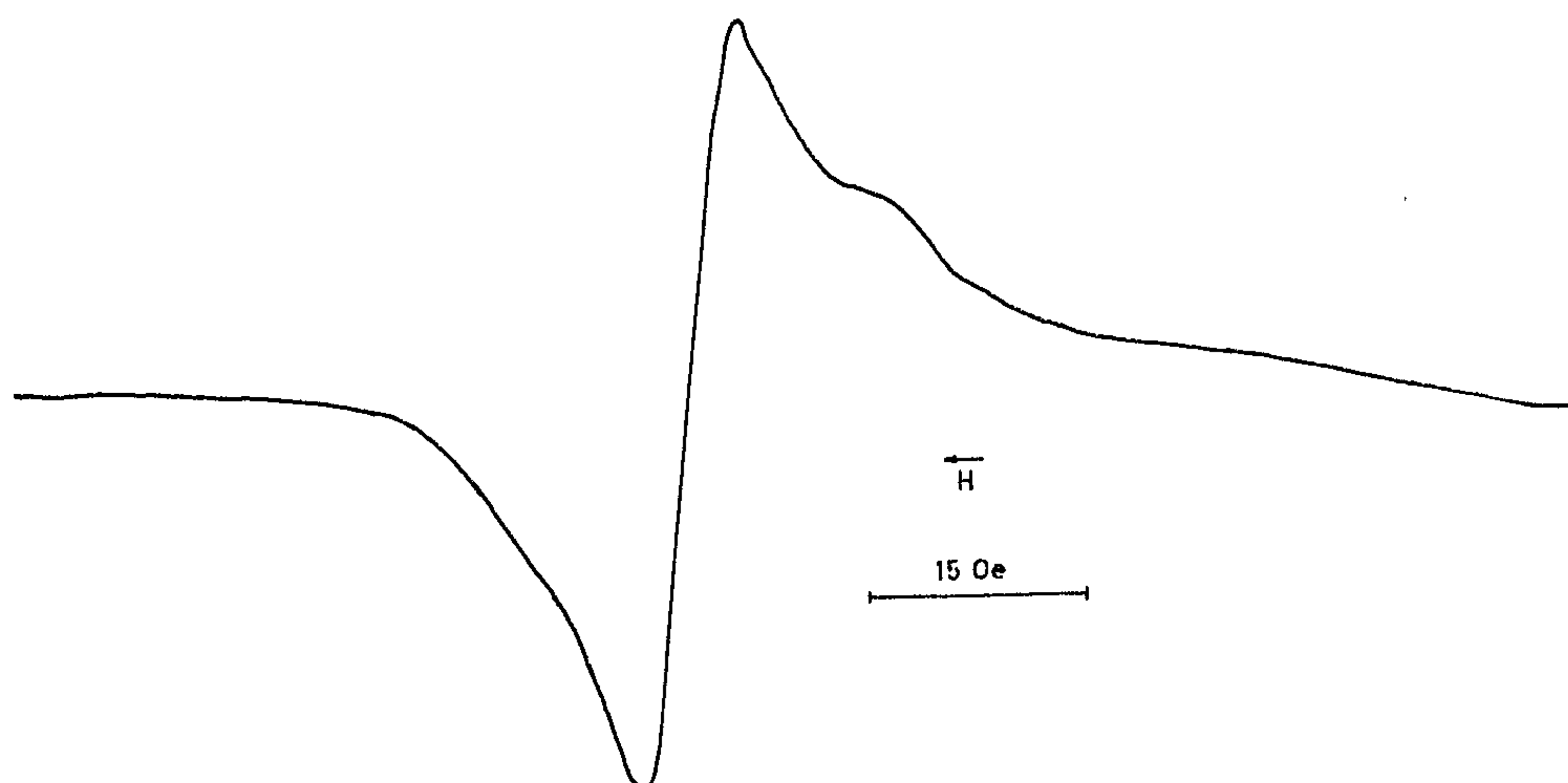


Fig. 2 *c*. — Spectre de la guanine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 136 krad.

mais que l'observation reste fixée à 300°K, la situation qui vient d'être décrite se maintient intégralement. En outre, la rentrée de l'air dans le tube oriente le signal vers un singulet en tous points semblables à celui de la guanine (*fig.* 3).

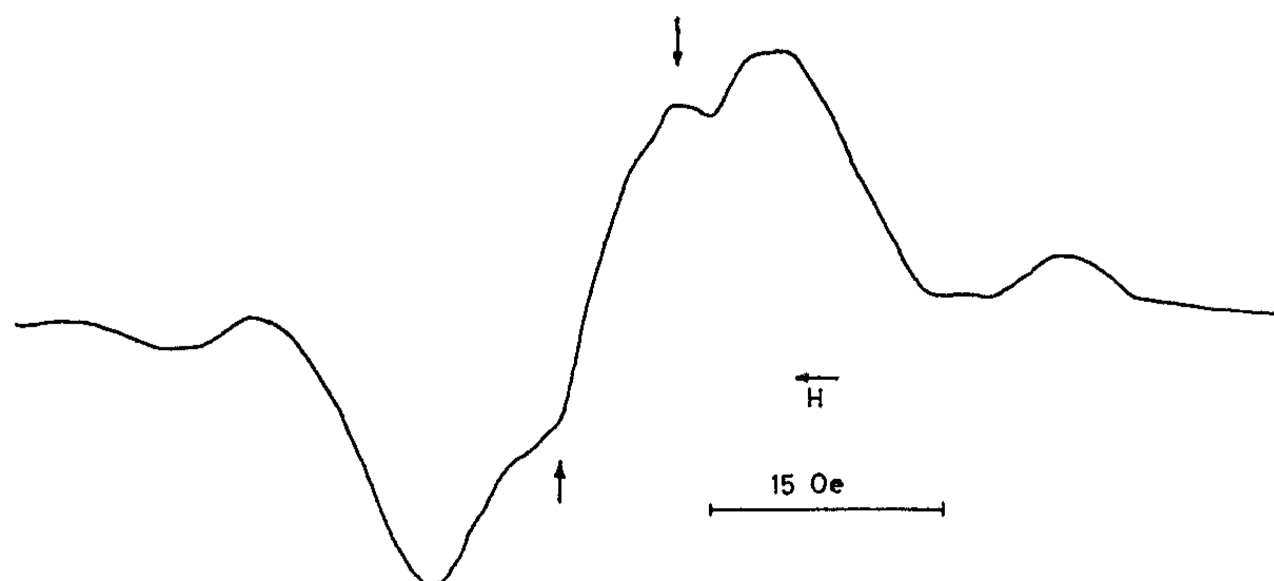


Fig. 2 *d*. — Spectre résultant de la composition des spectres de la cytosine et de la guanine.

Dans chacun des cas qui viennent d'être décrits, nous avons également déterminé la valeur du rendement en radicaux libres. Les résultats sont groupés dans le tableau I.

On remarquera que la valeur de G obtenue à la température ordinaire correspond bien aux résultats de Müller [7] (0,6) et de Ehrenberg et coll. [12] (0,4).

TABLEAU I.

Température durant			Domaines de
l'irradiation (°K).	l'observation (°K).	G (radic./100 eV).	doses (krad).
100	150	1,8	8,5-100
300	300	0,6	$17-2.10^3$

Les observations décrites dans cette Note montrent l'ampleur et la difficulté du problème, car il est clair que la thymine n'est pas nécessairement le site principal de localisation préférentielle des radicaux libres. On pourrait peut-être conclure, dans les strictes limites de l'analyse actuelle, que la localisation éventuelle, soit dans la thymine, soit dans la paire guanine-cytosine, est liée à des facteurs subtils. Dans cette perspective, il serait utile, sans doute, d'étudier l'évolution de la forme des spectres en fonction de la teneur relative en paires de bases A-T et G-C.

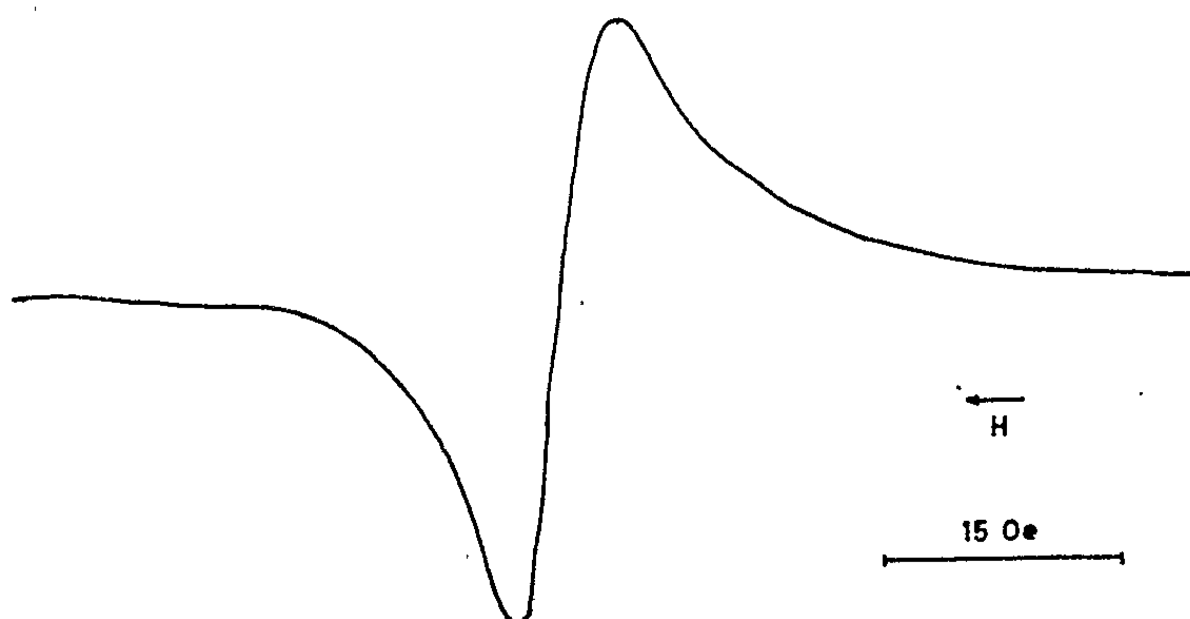


Fig. 3. — Spectre du DNA irradié sous vide à 100°K, observé sous air à 300°K, environ 48 h après la rentrée de l'air dans le tube.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) H. SHIELDS et W. GORDY, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 1, 1956, p. 267.
(2) H. SHIELDS et W. GORDY, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 1137.
(3) SHEN-PEI-GUEN, L. A. BLUMENFELD, A. E. KALMANSON et A. G. PASYNSKI, *Biophysica*, U. S. S. R., 4, 1959, p. 263.
(4) J. W. BOAG et A. MÜLLER, *Nature*, 183, 1959, p. 831.
(5) P. ALEXANDER, J. J. LETT et M. G. ORMEROD, *Biochim. Biophys. Acta.*, 51, 1961, p. 207.
(6) T. KIRBY-SMITH, *Nuclear Science Series*, Rep. n° 31, 1951. Ed. R. A. Deering, 1961, p. 27.
(7) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biol.*, 5, n° 2, 1962, p. 199.
(8) C. DORLET, A. VAN DE VORST et A. J. BERTINCHAMPS, *Nature*, 194, 1962, p. 767.
(9) J. DUCHESNE, *Biological Effects of Ionizing Radiation at Molecular Level* (Brno), p. 142, 1962.
(10) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biol.*, 6, 1953, p. 137.
(11) A. VAN DE VORST, *Thèse de Doctorat*, Liège, 1963.
(12) R. SALOVEY, R. G. SHULMAN et M. W. WALSH Jr., *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 839.
(13) A. EHRENBERG, L. EHRENBERG et G. LÖFROTH, *Nature*, 200, 1963, p. 376.
(14) W. KÖHNLEIN et A. MÜLLER, *Phys. in Med. Biol.*, 6, 1962, p. 599.

*(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège
Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)*

BIOCHIMIE. — *Formation de $^{14}CO_2$ à partir de la lysine, de l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique et de l'acide pipécolique marqués chez le Rat « stérile ».* Note (*) de MM. **Paul Boulanger, Edmond Sacquet, Roger Osteux** et **Hector Charlier** (1), présentée par M. Jean Roche.

Chez le Rat « stérile », on retrouve en 6 h dans le CO_2 respiratoire 10 % de la radioactivité de la lysine injectée et seulement 1 °/₀₀ de celle de l'acide pipécolique; la radioactivité urinaire atteint dans le même temps respectivement 8 et 57 %. L'acide pipécolique n'est donc pratiquement pas oxydé chez le Rat « stérile » et il semble peu probable que la dégradation de la lysine par la voie de l'acide α-aminoadipique passe par son intermédiaire.

Dans une Note précédente (2) nous avons montré que l'injection d'acide L-pipécolique U-^{14}C ou de son précurseur, l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique U-^{14}C (produit de l'α-désamination oxydative de la L-lysine) conduisait chez le Rat « stérile » à l'élimination urinaire presque exclusive d'acide pipécolique radioactif, sans qu'il soit possible de déceler la présence dans l'urine d'acide α-aminoadipique marqué. Or, l'un des principaux arguments de Rothstein, Greenberg et coll. en faveur de la place de l'acide pipécolique comme intermédiaire entre la lysine et l'acide α-aminoadipique réside dans la formation de $^{14}CO_2$ à partir d'acide pipécolique marqué chez le Rat intact (3) ou en présence de mitochondries de foie de Rat (3) et de Bœuf (4). Cette oxydation de l'acide pipécolique reste modérée (environ 20 % de la radioactivité initiale en 12 h chez le Rat intact, 10,5 et 10,9 % en 2 h pour les mitochondries de Rat et de Bœuf) et l'on peut se demander si le CO_2 marqué ne provient pas d'une « impureté » de l'acide pipécolique isotopique (voire même de l'isomère D dans les essais *in vitro*, puisque le produit utilisé était racémique) ou s'il n'est pas le résultat, dans le cas du Rat intact, d'une dégradation d'origine microbienne. Aussi avons-nous estimé qu'il n'était pas inutile de réaliser une expérience analogue *in vivo* chez des rats « germ-free ».

Les composés radioactifs (additionnés initialement de 5 mg de composé non marqué), en solution stérile, ont été injectés par voie intra-péritonéale à des rats « stériles » *Lobund* (du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette) placés dans des cages à métabolisme spéciales permettant le recueil du CO_2 respiratoire dans un dispositif placé en dehors de l'isolateur. L'expérience a duré 6 h pendant lesquelles on a collecté l'urine (celle-ci a été aussi recueillie éventuellement après 48 et 72 h). Trois essais ont été effectués : l'un avec de la L-lysine-U-^{14}C (I), le second avec le produit de désamination de la même lysine par la L-amino-acide-déshydrogénase du foie de Dindon (acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique) (II) et le troisième avec de l'acide DL-pipécolique U-^{14}C (III) préparé par réduction catalytique de II. Les urines ont été traitées selon le mode opératoire déjà décrit [(2), (5)]; la mesure

des radioactivités a été faite avec l'ensemble à scintillation Tri-Carb Packard.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant; ils sont exprimés en coups par minute :

	I.	II.	III.
Produit injecté.......	L-Lysine.	Acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique.	Acide DL-pipécolique.
Quantité injectée....................	4 028 100	4 386 000	2 443 950
CO_2 exhalé.........................	395 976	25 008	1 464
Urine de 6 h :			
Totale..........................	320 000	2 065 500	1 396 400
Fraction « *aminoacides* »..........	219 600	1 460 000	1 365 300
Fraction « *neutres* » + « *acides* »...	100 300	605 500	31 100
Urine de 48 h......................	143 500	427 000	-
» de 72 h......................	-	48 500	-

On voit que la L-lysine est oxydée en 6 h dans la proportion de 10 %, tandis que la quantité de $^{14}CO_2$ formée à partir de l'acide DL-pipécolique n'atteint pas 1 ‰; l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique se situe entre les deux, avec un taux d'environ 0,6 %. La radioactivité urinaire est d'autant plus élevée que la dégradation est plus faible : 57 % (dans les six premières heures) pour l'acide DL-pipécolique, 47 % pour l'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique (57 % en 72 h) et 8 % pour la L-lysine (11,5 % en 48 h). Les substances radioactives éliminées correspondent à l'acide pipécolique (99 % de la « fraction aminoacides » pour III, 60 % environ pour I et II : dans ce dernier cas, l'acide pipécolique urinaire est souillé d'une proportion importante d'acide Δ^1-pipéridine-2-carboxylique plus ou moins altéré), la lysine (pour I seulement : 23 % de la « fraction aminoacides ») et des composés mineurs non identifiés; ni l'acide α-aminoadipique ni sa lactame n'ont pu être caractérisés.

Conclusion. — L'acide pipécolique n'est pratiquement pas oxydé et sa position d'intermédiaire dans la dégradation de la lysine par la voie de l'acide α-aminoadipique n'est pas confirmée par les expériences *in vivo* chez le Rat « stérile ».

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Th. Ernout (C. N. R. S.).

(2) P. Boulanger, E. Sacquet et R. Osteux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 788.

(3) M. Rothstein et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 714.

(4) M. Rothstein, K. E. Cooksey et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2828.

(5) P. Boulanger et R. Osteux, *Z. physiol. Chem.*, 321, 1960, p. 79.

(*Service de Biochimie cellulaire,*
Institut de Recherches sur le Cancer, Lille,
Convention de la Délégation à la Recherche scientifique,
Comité Cancer et Leucémie, n° 61-FR-219
et *Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette.)

BIOCHIMIE. — *Nature du conjugué de l'aldostérone dans les urines humaines.* Note (*) de M. **Jorge R. Pasqualini**, transmise par M. Léon Velluz.

Après administration orale de *d*-aldostérone et de 1.2-^{3}H-*d*-aldostérone par voie intraveineuse, le conjugué de l'aldostérone est isolé. La réaction positive de Tollens, la migration électrophorétique ainsi que le rapport aldostérone/acide glucuronique correspondent à un monoglucosiduronate. L'absorption à 254 mμ, la fluorescence positive à la soude et la réaction positive au bleu de tétrazolium établissent que la conjugaison de l'aldostérone avec l'acide glucuronique est en position C_{18}.

Après la découverte de l'aldostérone ([1]), il a été démontré que cette hormone est excrétée dans les urines humaines sous forme d'un conjugué labile libéré à pH 1 [([2]), ([3])] et contenu dans la fraction polaire des extraits urinaires [([4]), ([5]), ([6])]. Dans ce travail nous isolons et nous étudions la nature de ce conjugué.

Quatre sujets normaux volontaires ont reçu chacun simultanément 20 mg de *d*-aldostérone ([7]) par voie orale, et 30 μCi de 1.2-^{3}H-*d*-aldostérone (Tracer Lab., Inc.) par voie intraveineuse. Les urines de 24 h suivant l'administration ont été recueillies et extraites successivement par le dichlorométhane (fraction I), par le mélange éther/éthanol 3/1 v/v après addition de 50 % p/v de sulfate d'ammonium (fraction II), puis par le *n*-butanol (fraction III).

Après hydrolyse à pH 1 d'une partie aliquote des fractions II et III, on trouve 75 % de l'aldostérone dans la fraction III (*n*-butanol). L'extrait butanolique est chromatographié dans une colonne de partage faite avec un mélange de célite-florisil ([8]) 2/1 p/p comme support et comme solvant le mélange *n*-butanol-butanol tertiaire-toluène/eau (6-3-1/10 v/v).

L'élution est réalisée par la phase mobile *n*-butanol-butanol tertiaire-toluène, ce qui permet de séparer les glucosiduronates des corticostéroïdes polaires, la majeure partie du glucosiduronate de tétrahydroaldostérone (3α, 11β, 21-trihydroxy 5β-pregnane 20-one 18-al) et le conjugué de l'aldostérone. L'ensemble de ces derniers éluats est chromatographié sur colonne d'alumine neutre (Woelm) contenant 10 % v/p d'eau et élué successivement par des quantités croissantes d'eau/butanol, puis par l'hydroxyde d'ammonium 0,001, 0,002, 0,003 et 0,004 N.

Le conjugué de l'aldostérone est repéré dans l'éluat ammoniacal 0,001 et 0,002 N par détection de la radioactivité dans un scintillateur liquide (modèle Packard Tricarb 314 EX), et les glucosiduronates par la réaction de Tollens ([9]). Les éluats contenant le conjugué de l'aldostérone sont chromatographiés sur papier dans le système *n*-butanol-toluène/eau (9-1/10 v/v) et, après élution, le conjugué de l'aldostérone est soumis à une électrophorèse dans le tampon carbonate d'ammonium 0,15 M.

Critère analytique de l'identification du conjugué de l'aldostérone. — Le conjugué isolé présente une absorption à 254 mμ; il donne une fluorescence jaune après traitement par la soude, ce qui indique la présence de la fonction Δ^4-3-cétonique, et il présente une réaction positive au bleu de tétrazolium, ce qui montre que la chaîne latérale α-cétolique n'est pas affectée par la conjugaison.

L'évaluation du rapport aldostérone/acide glucuronique, en utilisant respectivement une microréaction au bleu de tétrazolium [10] et la réaction de Tollens avec une gamme d'acide glucuronique, donne une valeur de 1,71 (valeur théorique : 1,85). Après acétylation par le mélange anhydride acétique-pyridine du conjugué isolé, son dérivé acétylé est chromatographié dans le système *n*-butanol-toluène/eau et son R_f est indiqué sur le tableau I. Le conjugué isolé est hydrolysé totalement par les enzymes du suc digestif d'Hélix pomatia et cette hydrolyse est inhibée par la *d*-saccarolactone, mais le conjugué isolé n'est pas hydrolisé par les β-glucuronidases bactérienne ou hépatique.

TABLEAU I.

Migration chromatographique du conjugué de l'aldostérone de son acétate et des dérivés de l'aldostérone liberée

	Systèmes chromatographiques.		
Stéroïdes.	Acétate butyle-toluène-*n*-butanol/méthanol-acide acétique-eau (50 40-10/50-5-45) $R_{G\text{-THE}}$ (*).	*n*-butanol-toluène/eau (9-1/10) $R_{G\text{-THE}}$.	Isooctane-toluène/méthanol-eau (4-1/3-2) $R_{21\text{-ac. ald, lactone}}$ (**).
3-glucosiduronate de tétrahydrocortisone.........	1	1	–
Conjugué de l'aldostérone isolé..................	0,08	0,30	–
Acétate du conjugué de l'aldostérone isolée......	7,5	–	–
Produit oxydé de l'acétate de l'aldostérone liberée..	–	–	1,00
18.21-diacétate d'aldostérone................	–	–	3,45
Acètate de l'aldostérone liberée................	–	–	3,43

(*) $R_{G\text{-THE}}$, migration chromatographique en relation avec le glucosiduronate de tétrahydrocortisone (3α, 17α, 21-trihydroxy 5β-pregnane 11.20-dione, THE).

(**) $R_{21\text{-ac-ald. lactone}}$, migration chromatographique en relation avec le 21-acétate de la lactone 18 → 11 de l'acide 11β, 21-dihydroxy pregna 4-ène 18-oïque [11].

La 1.2-^{3}H-aldostérone libérée est identifiée dans trois systèmes chromatographiques successifs : chloroforme/formamide; acétate d'éthyle-toluène/méthanol-eau (1-9/5-5) et isooctane/butanol tertiaire-eau (10/5-9). La 1.2-^{3}H-*d*-aldostérone obtenue est acétylée par l'anhydride acétique, puis purifiée sur colonne de gel de silice et, après addition d'une quantité

connue de 18, 21-diacétate 1-^{14}C d'aldostérone de synthèse, le mélange est chromatographié dans le système isooctane-toluène/méthanol-eau (4-1/3-2); après élution, on obtient un rapport constant ^{3}H/^{14}C.

Le conjugué isolé, soumis à l'électrophorèse, présente la même migration que celle des monoglucosiduronates de corticostéroïdes.

Le tableau I donne la migration chromatographique de ce conjugué dans deux systèmes chromatographiques ainsi que celle du composé provenant de l'oxydation chromique de son acétate après hydrolise du conjugué.

L'ensemble de ces résultats nous permet de déduire que la fonction Δ^4-3-cétonique et la chaîne latérale α-cétolique ne sont pas conjuguées et que la conjugaison de l'acide glucuronique se fait sur l'hydroxyle hémiacétalique en ^{18}C de l'aldostérone. L'évaluation quantitative montre l'existence d'une molécule d'acide glucuronique par molécule d'aldostérone et la migration électrophorétique montre que la fonction carboxylique de l'acide glucuronique est libre; en conséquence, on peut établir que le conjugué isolé est bien le ^{18}C glucosiduronate de l'aldostérone.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) S. A. Simpson et J. F. Tait, *Endocrinology*, 50, 1952, p. 150.
(2) J. A. Luetscher Jr et B. J. Axelrad, *J. Clin. Endocrin. Metab.*, 14, 1954, p. 1086.
(3) B. J. Axelrad, J. E. Cates, B. B. Johnson et J. A. Luetscher Jr, *Brit. Med. J.*, 1, 1955, p. 196.
(4) P. J. Ayres, J. Barlow, O. Garrod, A. E. Kellie, S. A. S. Tait, J. F. Tait et G. Walker, *An International Symposium on Aldosterone*, A. F. Muller et C. M. O'Connor, Churchill Ltd., London, 1958, p. 73.
(5) J. F. Tait, S. A. S. Tait, B. Little et K. Laumas, *Human Adrenal Cortex*, A. R. Currie, T. Symington et J. K. Grant, Livingston Ltd., London, 1962, p. 107.
(6) J. R. Pasqualini, *Structure and Metabolism of Corticosteroids*, J. R. Pasqualini et M. F. Jayle, Academic Press, London, 1964, p. 77.
(7) Les Docteurs R. Neher et A. Wettstein nous ont procuré de la *d*-aldostérone.
(8) Le florisil est activé à 650°C pendant 1 h 30 mn.
(9) C. Tollens, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 41, 1908, p. 1788.
(10) W. J. Mader et R. R. Buck, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 666.
(11) Le Docteur Schmidlin nous a procuré cette substance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'origine des différences de stabilité présentées par la β-galactosidase normale et la β-galactosidase dont tous les groupes tyrosine sont remplacés par la 3-fluorotyrosine.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Gisèle Sarrazin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une part importante de la différence de stabilité à la chaleur existant entre la β-galactosidase normale et la β-galactosidase dont tous les groupes tyrosine sont remplacés par la 3-fluorotyrosine est indépendante des différences possibles dans le degré d'ionisation des groupes hydroxyles de la tyrosine et de la 3-fluorotyrosine.

Comme nous venons de le montrer [1] le remplacement total de la tyrosine (Tyr) par la 3-fluorotyrosine (3-FTyr) dans la molécule de β-galactosidase donne une protéine dont les propriétés enzymatiques spécifiques sont identiques à celles de l'enzyme normale, tandis que l'enzyme modifiée montre comparativement à l'enzyme normale une moindre stabilité aux agents dénaturants. Dans cette Note, nous nous proposons de chercher une grandeur qui permette de définir ces différences importantes de propriétés des deux enzymes, puis d'essayer de définir les causes de ces différences.

On peut trouver une solution au premier problème, en étudiant pour un temps fixe de contact des deux types d'enzyme avec un agent dénaturant, le pourcentage d'activité β-galactosidasique [(2), (3), (4)] résiduelle par rapport à l'initiale, en fonction de la température ou de la concentration en agent dénaturant. Comme on peut le voir sur les courbes de la figure 1, obtenues à la suite de ces essais, il est possible de définir : 1° le domaine de stabilité des deux enzymes vis-à-vis des agents dénaturants; 2° l'importance de la différence de stabilité des deux enzymes. En particulier, on voit que cette dernière grandeur peut être représentée, dans des conditions de dénaturation standardisées, par la différence de température (ΔT) ou de concentration (ΔC) en agent dénaturant, mesurée entre les courbes (F et N) de la figure 1 pour le traitement provoquant une réduction de 50 % de l'activité enzymatique en un temps donné. Les diagrammes de la figure 1 montrent que ces différences (ΔT, ΔC) de stabilité des deux enzymes sont très importantes.

Quelles peuvent être les causes de ces différences de propriétés des deux enzymes ? Leurs structures ne sont évidemment pas les mêmes et l'on peut se poser deux questions : ces différences de structures sont-elles dues aux différences de volume moléculaire existant entre la 3-FTyr et la Tyr, ou, aux différences de capacité de ces deux aminoacides de former certains types de liaisons et en particulier de liaisons d'hydrogène ? On peut poser le problème des différences dans les liaisons hydrogène étant donné qu'il y a une différence très importante dans les valeurs de pK des groupes

hydroxyles de la Tyr [$pK_0 = 10{,}15$ (5)] et de la 3-FTyr [$pK_0 = 8{,}48$ (6)]. On peut donc penser que si les pK des deux aminoacides sont très différents, il peut y avoir des différences dans les liaisons hydrogène mettant en jeu les groupes hydroxyles de la Tyr et de la 3-FTyr et des différences dans le degré d'ionisation de ces groupes. Quelle que soit la cause des

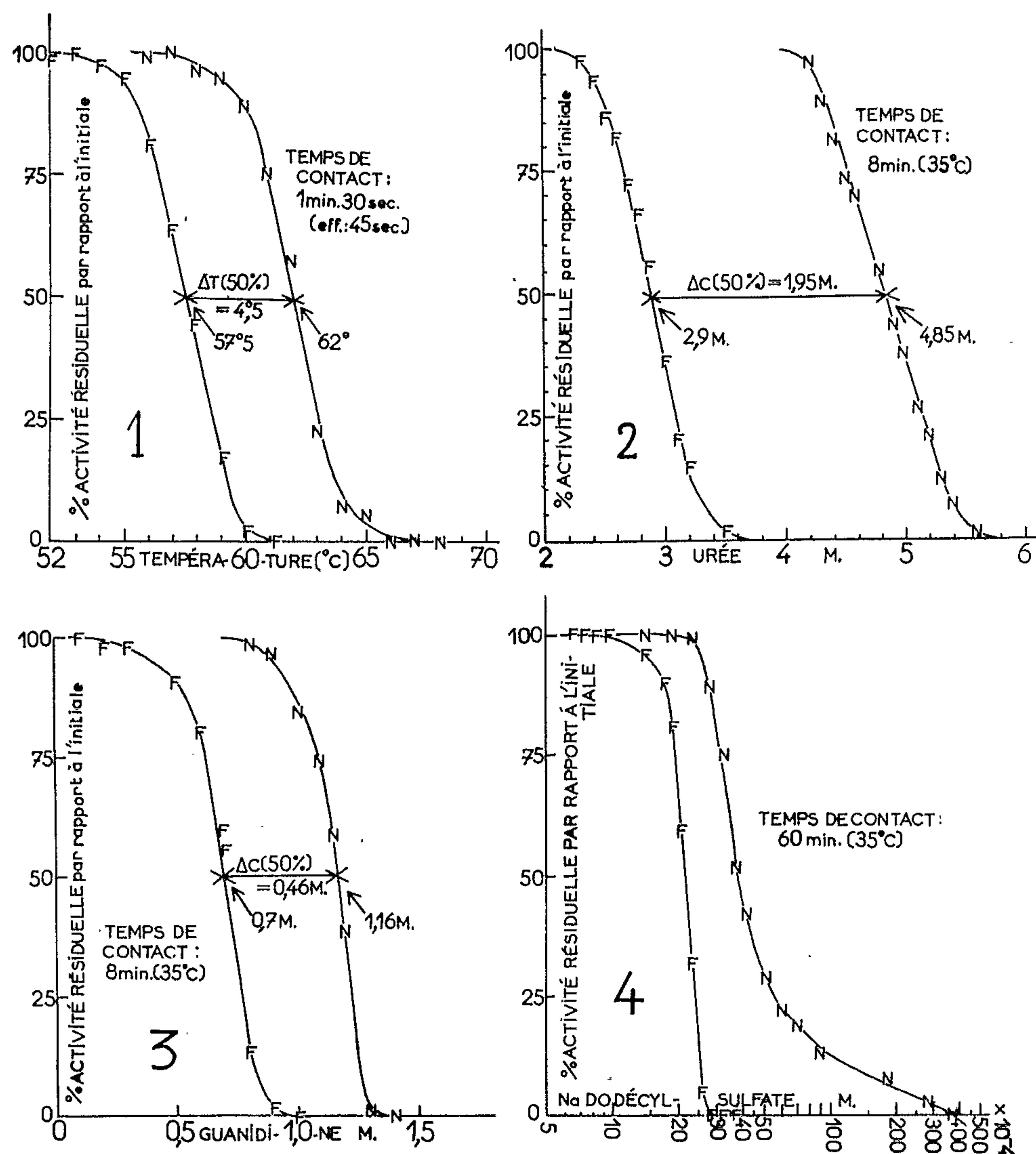


Fig. 1. — Essais comparés de dénaturation de la β-galactosidase normale (N) et de la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr (F) à pH 7,0 pendant un temps fixe d'action de la chaleur (cliché 1), de l'urée (cliché 2), de la guanidine (cliché 3) ou du dodécylsulfate de sodium (cliché 4) à diverses températures (cliché 1) ou à diverses concentrations en agent dénaturant (clichés 1, 2, 3). [Dans les essais comparatifs, les activités spécifiques des échantillons des deux enzymes et les concentrations en protéine du milieu étaient identiques : 11,3 mμmoles d'ONPG (28°C) hydrolysées/mn/μg de protéine, 1140 μg protéine/ml (cliché 1), 570 μg protéine/ml (clichés 2, 3, 4); dénaturation en milieu I à pH 7,0; temps fixes d'action des agents dénaturants : 90 s (effectif : 45 s) pour la chaleur, 8 mn (35°C) pour l'urée ou la guanidine, 60 mn (35°C) pour le dodécylsulfate.]

différences de stabilité des deux enzymes, il était essentiel de savoir si cette différence est indépendante du degré d'ionisation possible des groupes hydroxyles de la Tyr et de la 3-FTyr. En effet, à pH 7,0, valeur de pH à laquelle les essais de dénaturation ont été menés, les groupes hydroxyles de la Tyr sont totalement non ionisés tandis que 5 % environ de ceux de la 3-FTyr sont ionisés ([7]). Nous avons mis en évidence que les différences de propriétés des deux aminoacides, à ce pH, ne peuvent expliquer totalement les différences de stabilité des deux enzymes. En effet : 1° à pH 6,0, valeur de pH pour laquelle les groupes hydroxyles de la 3-FTyr comme

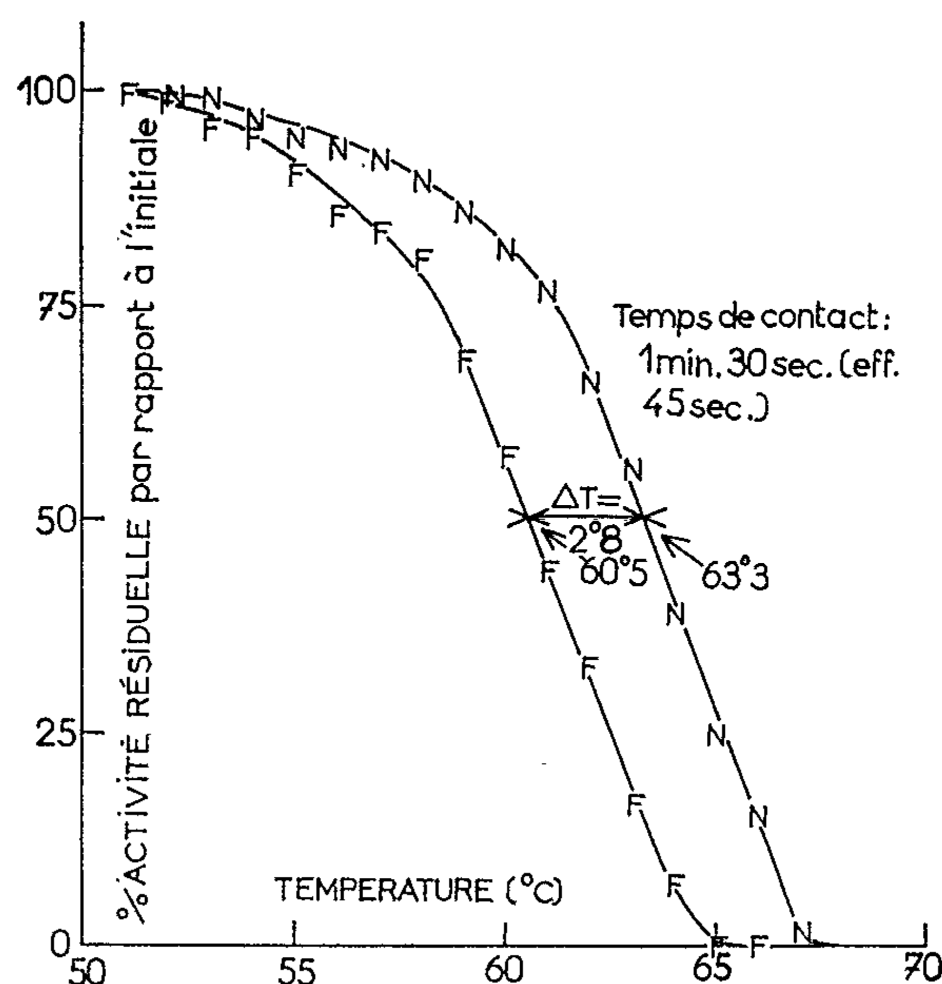


Fig. 2. — Essais comparés de dénaturation de la β-galactosidase normale (N) et de la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr (F). [Dans les essais comparatifs les activités spécifiques des échantillons des deux enzymes et les concentrations en protéine du milieu étaient identiques : 8,77 mμmoles d'ONPG (28°C) hydrolysés/mn/μg de protéine, 1140 μg protéine/ml; dénaturation en milieu I à pH 6,0; temps fixe d'action de la chaleur : 90 s (effectif : 45 s).]

ceux de la Tyr sont totalement non dissociés ([7]), la différence de stabilité thermique de la β-galactosidase à 3-FTyr et de la β-galactosidase normale (ΔT, à 50 % de dénaturation, 2°,8; *fig.* 2) n'est que très faiblement différente de la différence de stabilité des deux enzymes (ΔT, à 50 % de dénaturation, 4°,5) déterminée à pH 7,0 (*voir* courbe 1, *fig.* 1); 2° à pH 6,0 comme à pH 7,0, la β-galactosidase à 3-FTyr est moins stable que la β-galactosidase normale.

Ainsi, on peut conclure de cette expérience que, quelle que soit la cause des différences de stabilité thermique existant entre la β-galactosidase normale et la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr, une fraction importante de la différence de stabilité à la

chaleur des deux enzymes est indépendante des différences pouvant exister entre les degrés d'ionisation des groupes hydroxyles de la 3-FTyr et de la Tyr.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

([1]) R. L. MUNIER et G. SARRAZIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 677.

([2]) La β-galactosidase normale et la β-galactosidase dont tous les groupes Tyr sont remplacés par la 3-FTyr sont obtenues du mutant J 13.5 (méthionine et tyrosine exigeant) d'*E. coli* ([1]).

([3]) Les expériences sont faites sur des extraits totaux des protéines bactériennes dans un tampon phosphate (pH 6,0 ou 7,0; 0,0625 M, Na^+ ; 0,01 M, $MgCl_2$; 0,1 M, mercapto-éthanol; milieu I).

([4]) Mesure de l'activité β-galactosidasique en milieu I (pH 7,0) en présence d'*o*-nitrophényl-β-D-galactoside (2.10^{-3} M); J. MONOD, G. COHEN-BAZIRE et M. COHN, *Bioch. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.

([5]) J. L. CRAMMER et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 302.

([6]) Calculé de $pK_0 = pK + 0,5\sqrt{\mu}$, avec $pK = 8,30$ ([7]) à $\mu = 0,135$ (tampon BO_3H_3/Na OH/HCl de Sorensen-Walbum).

([7]) Déterminé par spectrophotométrie ($\lambda = 2\,900$ Å).

(*Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur, Paris.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les phosphatides éther des bactéries halophiles. Le phosphatidylglycérol de* Halobacterium cutirubrum. Note (*) de M[lle] **Marguerite Faure**, M[me] **Jacqueline Maréchal** et M[lle] **Jacqueline Troestler**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons isolé à l'état pur un phosphatide constitué par un diéther gras du glycérol estérifié par de l'acide α-glycérophosphorique [formule (I)].

Les phosphatides des bactéries halophiles extrêmes sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'éther d'alcool gras du glycérol en remplacement des esters d'acides gras présents dans la majorité des autres cellules vivantes ([1]). *Halobacterium cutirubrum* cultivé dans un milieu renfermant 25 % de chlorure de sodium contient trois phosphatides éther principaux. Nous avons montré que le phosphatide majeur possède la structure d'un acide pyrophosphatidylglycérophosphorique : 2 mol d'un diéther gras du glycérol estérifié par de l'acide glycérodiphosphorique sont unies entre elles par une liaison pyrophosphorique ([2]). Les deux autres phosphatides présents sont un phosphatidylglycérol, objet de cette Note, et un glycophosphatide dont nous poursuivons l'étude.

Comme précédemment ([2]), *Halobacterium cutirubrum* est cultivé dans un milieu fortement aéré à base d'hydrolysat de caséine et d'autolysat de levure additionné de 25 % de chlorure de sodium. Les lipides sont extraits par de l'éthanol-éther, puis du méthanol-éther. Les phosphatides sont séparés des autres lipides grâce à leur insolubilité dans l'acétone. La solution méthylique diluée des phosphatides (4 ‰) est additionnée d'une solution aqueuse de chlorure de baryum : l'acide pyrophosphatidylglycérophosphorique précipite sous forme de sel de baryum insoluble, les deux autres phosphatides demeurent en solution.

Les phosphatides contenus dans la solution mère méthylique sont convertis en leur sel de potassium : on fait passer la solution méthylique à travers une colonne de cellulose phosphate H^+ (deux fois le poids des phosphatides) et l'on neutralise l'effluent avec de la potasse méthylique (virage du pourpre de bromocrésol) ([3]). Les divers phosphatides sont séparés par chromatographie sur colonne d'acide silicique (acide silicique Mallinckrodt, 500 fois le poids du phosphore). Ils sont déposés en solution dans de l'éther additionné de 5 % de méthanol. L'élution fractionnée est réalisée par de l'éther renfermant des proportions croissantes de méthanol : 5, 10, 15, 20, 30 et 100 %. On utilise des volumes de solvants égaux à 2,5 fois le volume de la colonne d'acide silicique.

Le contenu des éluats successifs est analysé par chromatographie sur papier imprégné d'acide silicique (développement ascendant; solvant : diisobutylcétone, acide acétique, eau 40 : 20 : 3; coloration : rhodamine 6 G

observée en lumière ultraviolette). Avec ce système, la tache du phosphatidylglycérol est située au-dessus de celle de l'acide pyrophosphatidylglycérophosphorique et celle du glycophosphatide est située en dessous. Ce phosphatidylglycérol éther présente un R_f supérieur à celui du phosphatidylglycérol ester (P : 3,98 %). La majeure partie du phosphatidylglycérol est contenue dans l'éluat renfermant 30 % de méthanol.

Le produit obtenu est chromatographiquement homogène; sur les chromatogrammes, il donne une tache unique colorée en bleu par la rhodamine. C'est un solide incolore, très soluble dans l'éther, le chloroforme, le méthanol et l'éthanol, insoluble dans l'acétone.

$[\alpha]_B + 5^{\circ},8$; $[\alpha]_D + 2^{\circ},6$ ($c = 0,62$ dans le chloroforme).

$[\alpha]_B - 2^{\circ}$; $[\alpha]_D - 1^{\circ},6$ (chiffres approximatifs) ($c = 0,62$ dans le méthanol) (pour B, $\lambda = 426$ mμ).

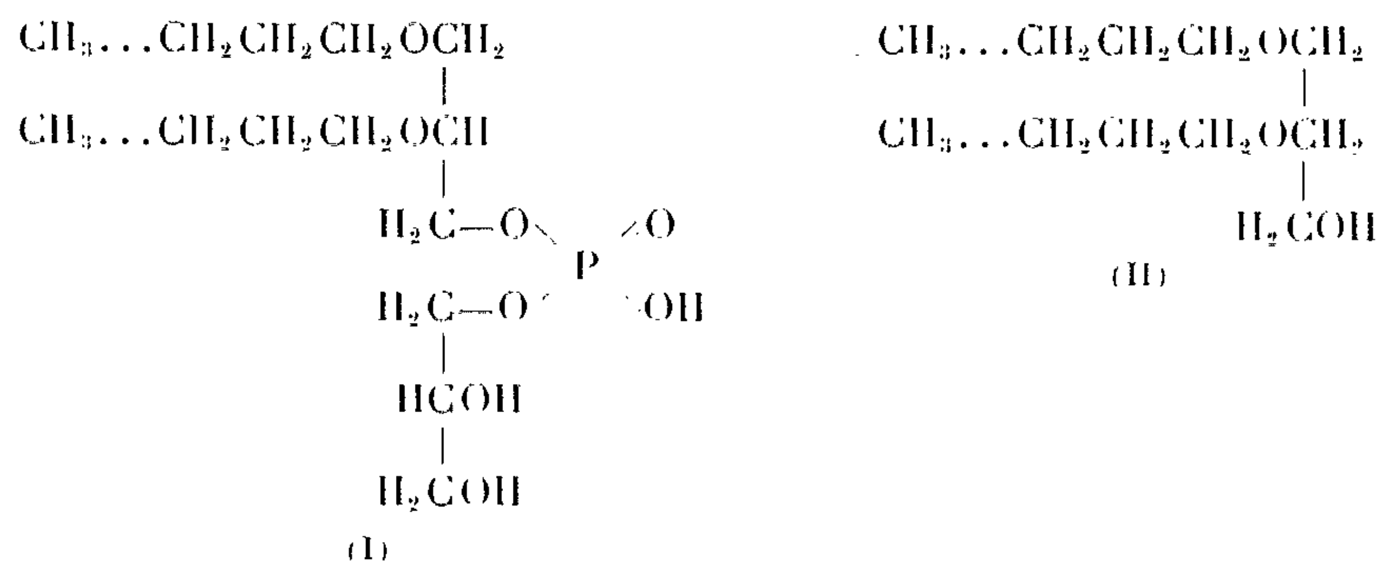
La structure de ce phosphatide correspond à celle d'un phosphatidylglycérol éther, formule (I); elle a été établie d'après les résultats suivants :

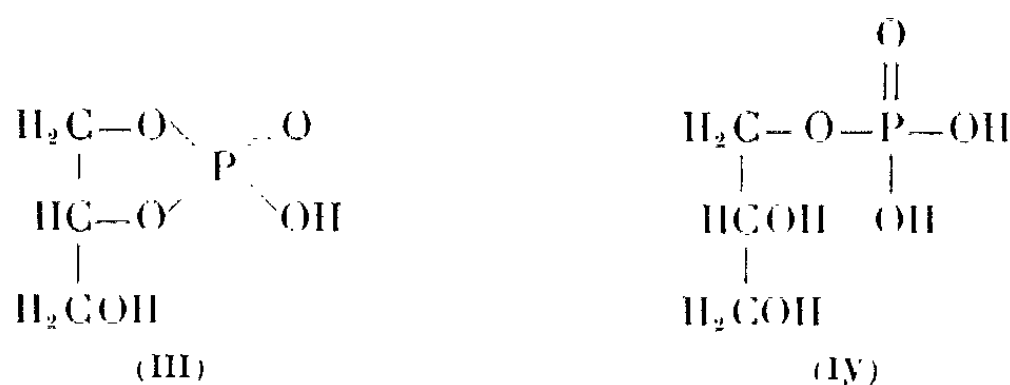
— teneur en phosphore du sel de potassium : 3,30 %;

— dans l'acide libre; présence d'une fonction acide fort et absence de fonction acide faible;

— dosage des hydroxyles contigus par oxydation periodique en milieu chloroformoacétique : dosage colorimétrique par l'acide chromotropique du formol libéré ([4]), HCHO/P = 0,98;

— dégradation du phosphatide par l'acide acétique chaud (acide acétique + eau 10 %; 2 h à 100°) ([5]) conduisant à l'obtention d'un composé lipidique non phosphoré : diéther gras du glycérol (II) et d'un ester organophosphorique hydrosoluble : acide glycérophosphorique (IV).





— Le composé lipidique non phosphoré n'est pas saponifiable. Son traitement par l'acide iodhydrique ($d = 1,7$; 1 h à reflux) libère un iodure volatil (non identifié) et un iodure éthéro soluble. Le dosage de l'iode ([6]) dans ce dernier produit montre que les alcools dont il provient ont un poids moléculaire moyen de 358. Le composé lipidique non phosphoré est bien un diglycéride, car il renferme, avant son attaque par IH un hydroxyle libre pour 2 mol d'alcool gras [chiffre expérimental trouvé : 1,2 ([2])]. Ces diéthers gras du glycérol sont liquides à la température du laboratoire; ils sont saturés. $[\alpha]_D + 15^o,9$; $[\alpha]_D + 8^o$ ($c = 0,515$ dans le chloroforme).

L'acide glycérophosphorique libéré par l'acide acétique est en partie sous forme cyclique (III), en partie sous forme non cyclique (IV). Ces deux esters phosphoriques sont identifiés par les examens suivants pratiqués selon les techniques décrites dans [([5]), ([7])] :

— leur R_f sur les chromatogrammes;

— après hydrolyse par HCl N, 30 mn à 100°, l'ester cyclique est converti en ester non cyclique;

— par oxydation periodique à chaud en milieu acide, la totalité du phosphore (100 %) est transformée en acide phosphorique minéral;

— l'hydrolyse à pH 1,5, 2 h à 150°, libère un glycérol par acide phosphorique (G/P = 0,94).

Nous avons obtenu, par chromatographie, des préparations de phosphatidylglycérol pur qui diffèrent entre elles par la teneur en phosphore : 3,1 à 3,3 %; ces composés renferment des chaînes grasses de poids moléculaires différents, fait fréquent dans les lipides naturels qui sont constitués, le plus souvent par des familles de molécules possédant la même structure et des acides gras différents. Nous avons observé des faits analogues avec l'acide pyrophosphatidylglycérophosphorique; les teneurs en phosphore des molécules séparées par chromatographie varient de 5,6 à 5,75 %.

Les alcools gras du phosphatidylglycérol décrit ici ont un poids moléculaire, 358, inférieur à celui des alcools gras de l'acide pyrophosphatidylglycérophosphorique décrit précédemment, 372. Ces alcools saturés et liquides sont cependant dotés du même pouvoir rotatoire, ce qui laisse supposer qu'ils possèdent des structures ramifiées voisines. Ces poids moléculaires sont très supérieurs à celui du dihydrophytol, 298, caractérisé par Kates et coll. ([8]) dans le phosphatidylglycérophosphate de sodium isolé de *H. cutirubrum* et dont la teneur en phosphore est de 6,66 %. Nous ne savons pas si l'on doit attribuer ce désaccord à l'utilisation de procédés de purification des phosphatides différents ou à l'emploi de milieu et de conditions de culture non identiques; nous avons, en effet, observé que les proportions relatives des trois phosphatides principaux variaient avec le milieu employé.

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(1) S. N. SEHGAL, M. KATES et N. E. GIBBONS, *Can. J. Biochem. physiol.*, 40, 1962, p. 69.
(2) M. FAURE, J. MARÉCHAL et J. TROESTLER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2187.
(3) M. J. COULON-MORELEC, M. FAURE et J. MARÉCHAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 171.
(4) M. J. COULON-MORELEC et D. GIRAUD, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1964 (sous presse).
(5) M. J. COULON-MORELEC, M. FAURE et J. MARÉCHAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 867.
(6) F. VIEBOCK et C. BRECHER, *Ber.*, 63, 1930, p. 3207.
(7) M. J. MORELEC-COULON et M. FAURE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1071.
(8) M. KATES, P. S. SASTRY et L. S. YENGOYAN, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 705.

(Institut Pasteur, Paris).

IMMUNOCHIMIE. — *L'utilisation d'immunsérums d'animaux d'autres espèces que le Lapin en vue de l'étude de l'allotypie des globulines γ du Lapin.* Note (*) de MM. **Jacques Oudin** et **Paul Bornstein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse de l'allotypie des globulines γ du sérum de lapin au moyen d'immunsérums de chèvre et de poulets indique principalement une aptitude plus grande de ces sérums à reconnaître les spécificités régies par le locus *b* que par le locus *a*, et la présence apparemment constante de molécules dépourvues de spécificité de la série *b*. On discute la signification de ces molécules en fonction de la structure des globulines γ.

La notion d'allotypie, née de l'observation et de l'interprétation adéquate d'iso-immunisations réussies chez le Lapin, a été, comme cela était prévisible ([1]), étendue à d'autres espèces que le Lapin et à d'autres protéines que les globulines γ par des moyens analogues. Les hétéro-immunisations n'ont, pendant les premières années, servi qu'à mettre en évidence la même spécificité isotypique (c'est-à-dire uniforme parmi tous les individus de la même espèce animale), chez les molécules porteuses des différentes spécificités allotypiques trouvées dans le sérum de lapin ([2]); mais il a été observé plus récemment qu'elles pouvaient entraîner la formation d'anticorps précipitants capables de distinguer des spécificités allotypiques des globulines γ du Lapin et de l'Homme ([3]). Il nous est apparu que l'emploi systématique d'hétéro-immunisations aurait l'avantage de permettre d'aborder l'étude de l'allotypie des globulines γ du Lapin (la mieux connue) avec une perspective nouvelle.

Seize poulets ont été immunisés au moyen d'injections de précipités spécifiques préparés à partir d'immunsérums de lapins de formules allotypiques diverses où étaient représentées les six spécificités allotypiques régies par les allèles des deux locus ([2]), spécificités maintenant désignées ([4]), selon le locus *a* ou *b*, par Aa 1, Aa 2, Aa 3, et par Ab 4, Ab 5 et Ab 6. Les conditions de l'immunisation étaient celles qui avaient entraîné la formation d'anticorps anti-allotypes chez le Lapin ([1]). Les sérums de ces poulets et celui d'une chèvre [contre le précipité spécifique de l'immunsérum d'un lapin Aa (1), b (3, 4)] ont servi à des réactions en milieu liquide et en milieu gélifié.

Les réactions en milieu liquide ont permis de distinguer les six spécificités allotypiques des deux séries génétiques au moyen de l'un ou l'autre des immunsérums de poulets, préalablement soumis à des épuisements appropriés. Quand une spécificité régie par un allèle du locus *a* était la seule intéressée dans la réaction d'un sérum de lapin avec un immunsérum de poulet, il était toujours possible d'inhiber cette réaction par un excès modéré d'un sérum de lapin dépourvu de la spécificité considérée (de 3 à 10 fois la quantité de sérum de lapin qui était à l'équivalence avec l'immunsérum). Au contraire, une inhibition semblable s'est révélée

impossible dans les réactions de plusieurs immunsérums contre chacune des spécificités de la série *b* (cette inhibition était plus souvent possible, ou plus facile, si l'immunisation avait été plus courte). Pour essayer d'expliquer cette différence, on peut imaginer qu'il existe une ressemblance des motifs allotypiques d'une même série, entre eux ou avec le reste de la molécule, plus grande pour les motifs de la série *a* que pour ceux de la série *b*. On peut aussi supposer que les motifs de la série *b* ont un pouvoir immunogène plus grand que ceux de la série *a*. Cette différence est peut-être en relation avec le nombre plus ou moins grand des groupements spécifiques dont un motif allotypique est formé [on avait antérieurement montré qu'un même motif allotypique est formé de plusieurs groupements spécifiques distincts ([5])].

Les réactions en milieu gélifié ont été faites en tubes (diffusion simple) : 1° entre 58 sérums de lapins Ab 4^+ de phénotypes variés et un immunsérum de chèvre contre des globulines γ Ab$(4^+5^-6^-)$; 2° entre 28 sérums de lapins Ab 5^+ de phénotypes variés et un immunsérum de poule contre des globulines γAb $(4^-5^+6^-)$. Ces deux immunsérums, capables de distinguer respectivement les spécificités Ab 4 et Ab 5, avaient été soumis à un épuisement partiel, respectivement par des sérums de lapin Ab 4^- et Ab 5^-, afin de diminuer la concentration des anticorps contre la spécificité isotypique des globulines γ.

La réaction de ces immunsérums donnait naissance, avec tous les sérums de lapin qui contenaient la spécificité homologue Ab 4 ou Ab 5, à deux zones de précipitation. La première (la plus éloignée de l'interface) était celle à laquelle participaient les molécules dépourvues de la spécificité Ab 4, dans la réaction de l'immunsérum de chèvre (ou Ab 5 dans la réaction de l'immunsérum de poule). La seconde était celle des molécules pourvues de cette spécificité. Ces deux sortes de molécules jouaient respectivement, dans ces réactions, les rôles de l'antigène hétérologue et de l'antigène homologue d'un système précipitant complexe tel que celui où un immunsérum de lapin anti-ovalbumine de poule réagit avec un mélange d'ovalbumines de poule et de cane ([6]). La distance *d*, au bout d'un temps donné, entre les frontières de ces deux zones, est essentiellement fonction du rapport des concentrations de ces deux antigènes. Ainsi les mesures de *d* ont-elles fourni des renseignements quantitatifs sur le rapport C_4/C_T (ou C_5/C_T) de la concentration des molécules Ab 4^+ (ou Ab 5^+) à la concentration totale des molécules douées de la même spécificité isotypique. La valeur de *d* et le rapport qu'elle reflète varient d'une manière appréciable d'un sérum à un autre sérum de même formule allotypique. Des évaluations de ces rapports ont pu être faites grâce à des courbes de référence soumises à des corrections appropriées.

On avait déjà signalé l'existence de molécules porteuses d'une seule spécificité allotypique [([2]), ([7])] et celle d'une quantité importante de molécules portant deux spécificités : une spécificité de chacune des

deux séries *a* et *b* [(5), (7), (8)]. Les deux zones distinctes dans les réactions des sérums d'animaux homozygotes, soit pour Ab 4, soit pour Ab 5, s'expliquent par la présence, dans ces sérums, de molécules b^- (dépourvues de spécificité de la série *b*), dont la proportion moyenne semble être de l'ordre de 16 à 17 %. Dans les réactions des sérums d'animaux hétérozygotes — par exemple Ab (4, 5) avec l'immunsérum anti-Ab 4 — la première des deux zones peut raisonnablement être considérée comme due, pour la plus grande part, aux molécules Ab 5^+ qui sont b^+ mais Ab 4^-. Les évaluations des proportions des molécules Ab 4^+ et Ab 5^+ dans les sérums de 14 lapins Ab (4, 5) à partir de leurs réactions avec les deux immunsérums anti-Ab 4 et anti-Ab 5 indiquent respectivement des proportions moyennes de 53 % de molécules Ab 4^+ et de 32 % de molécules Ab 5^+; ceci conduirait à une évaluation de l'ordre de 15 % environ de la proportion moyenne des molécules b^- qui ne portent aucune des deux spécificités Ab 4 et Ab 5. On ne saurait chercher à expliquer l'existence apparente de molécules b^- par celle d'un quatrième allèle méconnu du locus *b* que dans le cas des individus supposés homozygotes, par exemple dans le cas des sérums Ab ($4^+5^-6^-$) qui donnent deux zones avec l'immunsérum anti-Ab 4. Selon cette explication, ces sérums seraient ceux d'individus hétérozygotes pour Ab 4. Mais la fréquence du gène A_b^4 (celle des sérums Ab 4^+ est de l'ordre de 95 % ou plus) est difficilement compatible avec l'existence d'une grande majorité d'hétérozygotes.

Dans les réactions du sérum de chèvre anti-Ab 4, la distance *d*, au bout de 7 jours, est plus forte chez les hétérozygotes Ab (4, 6) (valeurs extrêmes 2,6 et 3,7 mm chez 15 lapins; moyenne : 3,25) que chez les hétérozygotes Ab (4, 5) (entre 1,9 et 2,7 mm chez 18 lapins; moyenne : 2,55) et chez ceux-ci que chez les homozygotes Ab 4 (entre 0,2 et 1,5 mm chez 25 lapins; moyenne : 0,85). Ainsi ces réactions permettaient-elles de déterminer le phénotype avec une très grande probabilité à partir de la seule valeur de *d*. Si l'on suppose, comme les résultats ci-dessus le suggèrent, que la proportion moyenne des molécules b^- est la même chez les hétérozygotes que chez les homozygotes, ces mesures indiquent aussi que les deux sortes de molécules b^+ des hétérozygotes sont dans des proportions moyennes différentes selon le génotype. Dans les réactions de l'immunsérum de poule anti-Ab 5, la distance *d* est plus forte chez les hétérozygotes Ab (4, 5) (entre 2,5 et 3,2 mm chez 14 lapins; moyenne : 2,8) que chez les hétérozygotes Ab (5, 6) (entre 1,2 et 1,6 mm chez 4 lapins; moyenne : 1,4) et chez ceux-ci que chez les homozygotes (entre 0,1 et 1 mm chez 10 lapins; moyenne : 0,35).

La présence des molécules b^-, apparemment constante dans tous les sérums, indique une hétérogénéité des globulines γ qui, bien que révélée par l'allotypie, est indépendante de la formule allotypique du sérum. Avant même que n'ait été décrite la séparation des molécules de globulines γ, par réduction, en deux chaînes peptidiques désignées chez le Lapin par A

et B [9], on savait déjà qu'il existait une proportion importante de molécules portant chacune deux spécificités régies respectivement par les deux locus [8]. On a pu être tenté d'attribuer l'existence de molécules porteuses d'une seule spécificité allotypique à un clivage analogue à celui qui se produit chez les globulines γ humaines lors de la conservation prolongée du sérum [[8], [10]], mais, contrairement à ce qu'on aurait attendu dans cette hypothèse, les sérums de lapins conservés depuis plusieurs années ne paraissent pas plus riches en molécules b^- que les sérums frais. On sait depuis peu que la chaîne peptidique préparée par réduction des globulines γ et désignée chez le Lapin par B [9] porte une spécificité de la série *b* et non de la série *a* [11]. Si l'on suppose que la synthèse de la chaîne B est régie par le locus *b*, on est amené à supposer aussi, soit que la chaîne B manque dans les molécules b^-, soit, ce qui est sans doute plus vraisemblable, que la chaîne B des molécules b^+ est remplacée dans les molécules b^- par une structure quelque peu différente, régie par un autre locus dont on ne connaîtrait pas encore d'allèle.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. Oudin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2606.
(2) J. Oudin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 770 et *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 107-124 et 125-142.
(3) J. Oudin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1164; S. Leskowitz, *J. Immunol.*, 90, 1963, p. 98.
(4) S. Dray, S. Dubiski, A. Kelus, E. S. Lennox et J. Oudin, *Nature*, 195, 1963, p. 785-786.
(5) J. Oudin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2877.
(6) J. Oudin, *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 109-130; D. J. Buchanan-Davidson et J. Oudin, *J. Immunol.*, 81, 1958, p. 484-491.
(7) S. Dray et A. Nisonoff, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 113, 1963, p. 20-26.
(8) J. Oudin, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 5, 1961, p. 358-361.
(9) J. B. Fleischman, R. H. Pain et R. R. Porter, *Arch. Bioch. Biophys.*, 1962, Suppl. 1, p. 174-180.
(10) F. Skvaril, *Folia Microbiologica*, 5, 1960, p. 264-271.
(11) A. S. Kelus, *Biochem. J.*, 88, 1963, n° 1, 4 p.; R. R. Porter et J. Oudin, Résultats inédits.

(*Institut Pasteur,*
Service d'Immunochimie analytique, Paris.)

VIROLOGIE. — *Neutralisation par divers métabolites de l'effet inhibiteur de la guanidine sur le développement du poliovirus* [1]. Note (*) de M. ANDRÉ LWOFF et Mme MARGUERITE LWOFF, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le développement du poliovirus I en milieu de Earle est totalement inhibé par la guanidine 3.10^{-4} M. La choline, la méthionine ou la valine neutralisent cet effet. Le mécanisme de l'action des antiguanidines est discuté.

Les souches guanidino-exigeantes de poliovirus ne se développent pas en l'absence de guanidine qui peut être remplacée par des substances possédant un radical guanyl ou capables de participer à la synthèse de composés possédant ce radical [2]. Dans les cellules infectées avec une telle souche exigeante, la RNA-réplicase virale n'apparaît pas en l'absence de guanidine [3] à laquelle un rôle a été attribué dans la réalisation d'une structure tertiaire ou quaternaire de l'enzyme [4].

Les souches originales du poliovirus sont inhibées par la guanidine qui empêche la formation de la RNA-réplicase virale [5]. Si des métabolites cellulaires interviennent dans cette formation, comme ils le font dans la structure de la phosphorylase ou de la déshydrogénase de l'acide glutamique, le blocage du développement viral par la guanidine peut être dû à une compétition entre inhibiteur et effecteur. Nous avons cherché à mettre en évidence des substances diminuant l'activité inhibitrice de la guanidine. Des cellules KB cultivées en milieu à la lactalbumine enrichi d'autolysat de levure et de sérum sont lavées, infectées avec le poliovirus type I (souche vaccinale LSc 2 ab de Sabin) et, après élimination du virus non adsorbé, mises en suspension dans des milieux nutritifs additionnés d'extrait d'embryon (bovin), *q. s.* pour une concentration finale 2 %. La cinétique du développement viral au cours d'un seul cycle est établie par titrage des unités formant des plages.

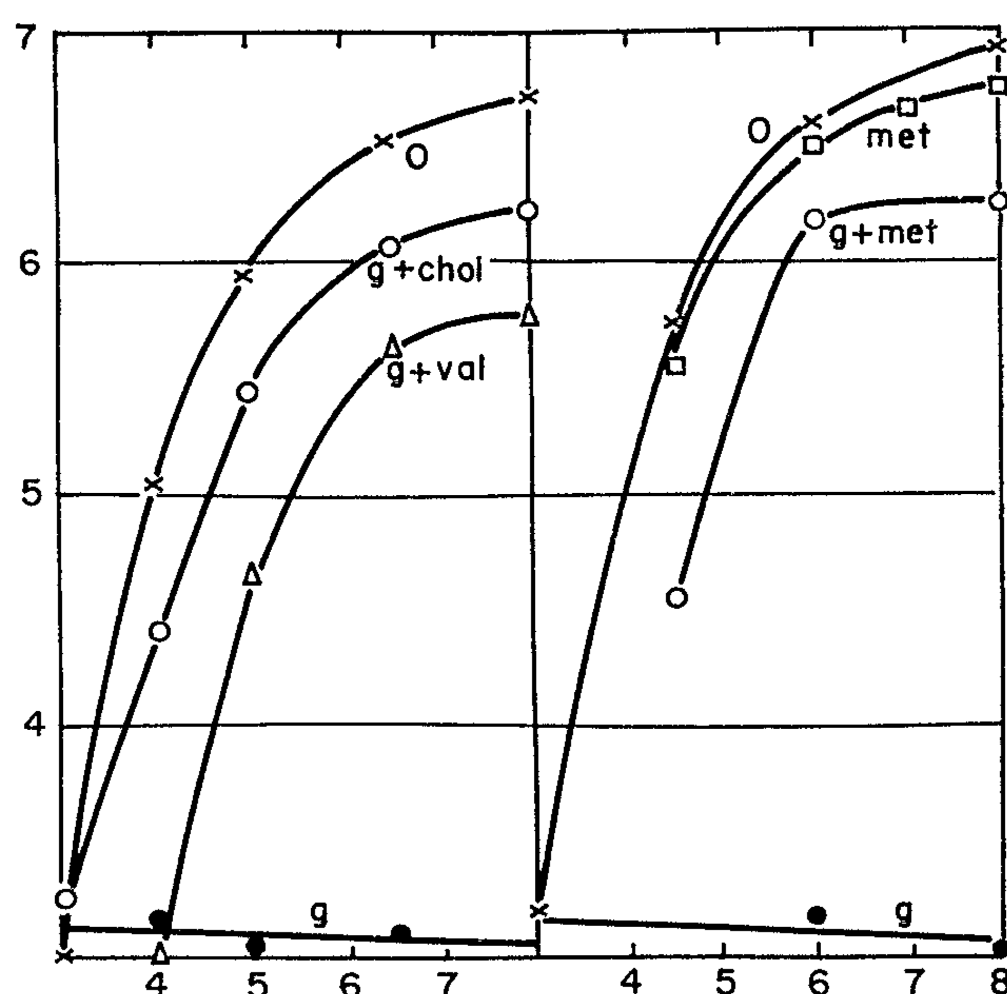
L'action inhibitrice de la guanidine varie selon le milieu. A concentration 3.10^{-4}M, la guanidine bloque le développement en milieu de Earle (Rdt 0,1 à 0,01 % du témoin). En milieu à la lactalbumine + hydrolysat de levure, l'inhibition est beaucoup moins marquée et surtout plus irrégulière. L'addition, au milieu de Earle, d'autolysat de levure à concentration de 0,3 et 0,6 % permet un rendement respectif de 22 et 50 %. Enfin, en milieu de Eagle modifié, dit « 4 EM » (concentration en vitamines et en aminoacides 4 fois supérieure à celle du milieu originel), le rendement est de 100 % : il n'y a pas d'inhibition.

Nous avons alors étudié l'effet des constituants du milieu de Eagle sur le développement du poliovirus en milieu de Earle additionné de guanidine, la concentration des diverses substances étant la même que dans le

milieu « 4 EM ». Les résultats sont représentés sur la figure ci-contre et le tableau donne le pourcentage du rendement par rapport au témoin.

Guanidine 3.10^{-4} M		0,1 à 0,01
»	+ L(+)-valine 1,5.10^{-3} M	11
»	+ L(—)-méthionine 4.10^{-4} M	21
»	+ choline 3.10^{-5} M	30

La L(—)-leucine 1,5.10^{-3} M a montré une faible activité (Rdt 1 %). La L(+)-alanine 4.10^{-3} M également (Rdt 4 %), mais seulement en présence des vitamines du milieu de Eagle. Les autres constituants du milieu (vitamines du groupe B, hypoxanthine, aminoacides autres que ceux mentionnés) se sont révélés dépourvus d'activité antiguanidine dans



Cinétique du développement du poliovirus à 36°
en milieu de Earle + extrait embryonnaire.

En abscisses : heures après l'infection; en ordonnées : unités formant des plages par millilitre, en coordonnées logarithmiques. o, témoin; g, guanidine 3.10^{-4} M; chol, choline 3,3.10^{-5} M; met, (L(—)-méthionine 4.10^{-4} M; val, L(+)-valine 1,5.10^{-3} M.

les conditions de l'expérience. Cependant, le milieu « 4 EM », antiguanidine dans sa totalité, est un mélange de substances inhibitrices et anti-inhibitrices. Il conviendra donc d'examiner l'effet de ses constituants à concentrations diverses et d'exclure la possibilité d'une action inhibitrice propre des substances isolées. Notons ici que la méthionine, antiguanidine dans le milieu de Earle à concentration 4.10^{-4} M, inhibe complètement le développement du poliovirus à concentration 2.10^{-3} M.

Ainsi, certains constituants des milieux de culture pour les cellules diminuent l'action inhibitrice de la guanidine et le problème du mécanisme de cet effet se trouve ainsi tout naturellement posé. Deux hypothèses parmi

d'autres peuvent être envisagées. La première est que les substances à action antiguanidine se combinent à la guanidine et donnent naissance à un composé moins actif. Les cellules KB pourraient, par exemple, méthyler la guanidine en présence d'un excédent de choline ou de méthionine. Cette supposition n'est pas en contradiction avec le fait que la guanidine n'est pas métabolisée par l'organisme animal dans les conditions normales. La deuxième hypothèse est que les antiguanidines représentent, soit des effecteurs, soit des substances intervenant dans la synthèse d'un effecteur du développement viral. Ces effecteurs joueraient pour la souche sensible le même rôle que la guanidine pour la souche exigeante. Des expériences en cours devraient nous permettre de choisir entre les deux hypothèses. On connaît d'ailleurs une substance favorisant le développement du poliovirus : la semi-carbazide ([6]). Celle-ci augmente la vitesse du développement en milieu de Earle, temps de doublement 9 mn au lieu de 14, et aussi le rendement en unités formant des plages. Elle n'a pas, dans l'expérience ci-contre, neutralisé l'effet inhibiteur de la guanidine, ni gêné l'activité antiguanidine de la choline. Les rendements sont les suivants (les nombres qui suivent représentent le pourcentage du rendement par rapport au témoin) :

Semi-carbazide 2.10^{-2} M	333
Guanidine 3.10^{-4} M	0,03
Semi-carbazide + guanidine	0,07
Choline $3,3.10^{-5}$ M	72
Choline + guanidine	8
Semi-carbazide + choline	445
Semi-carbazide + choline + guanidine	110

Quel que puisse être le mécanisme de l'action de la choline, de la méthionine et de la valine, il n'en reste pas moins que des métabolites cellulaires normaux neutralisent l'effet inhibiteur de la guanidine sur le développement de la souche guanidino-sensible. On savait déjà que des métabolites cellulaires normaux, tels que l'arginine, la glycine, la créatine et la gutamine assurent le développement de la souche guanidino-exigeante. On savait aussi que des métabolites cellulaires normaux, tels que l'arginine et la glycine, inhibent le développement de la souche guanidino-sensible du poliovirus, alors qu'ils sont sans effet sur la souche guanidino-résistante ([6]). Ainsi nombre de métabolites essentiels influencent, dans un sens ou dans l'autre, le développement du poliovirus. Leur action dépend, bien entendu, de la constitution génétique du virus, et, pour une souche de constitution génétique donnée, de la concentration intracellulaire des métabolites en jeu. Celle-ci sera fonction de la nature et de l'état physiologique des cellules, de la constitution du milieu, des modifications de ce milieu provoquées par le métabolisme cellulaire, c'est-à-dire des particularités du métabolisme, de la concentration des cellules, de la durée de

l'expérience et enfin des perturbations du métabolisme cellulaire causées par l'infection virale elle-même. Toute analyse des résultats doit tenir compte de la multiplicité des facteurs et de leur interaction possible.

Enfin, il conviendra de ne pas oublier, au cours des essais de chimiothérapie *in vitro* et *in vivo*, que des métabolites essentiels peuvent diminuer ou supprimer l'effet de certains agents antiviraux.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) A. Lwoff, M. Lwoff et A. Koch, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4068.

(3) H. J. Eggers, E. Reich et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 183-193.

(4) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5001.

(5) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 843-849.

(6) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1924.

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Degrés de résistance comparés offerts* in vitro *par des macrophages provenant de souris normales ou vaccinées à l'infection par* Listeria monocytogenes *ou* Corynebacterium Kutscheri. Note (*) de MM. **Robert M. Fauve**, **Daniel Bouanchaud** et **Albert Delaunay**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les macrophages péritonéaux qui proviennent de souris immunisées par *Listeria monocytogenes* s'opposent, bien mieux que ceux qui proviennent de souris normales, à la multiplication intracellulaire de ce germe. Ils se comportent en revanche comme des macrophages normaux après infection par *Corynebacterium kutscheri.* Se comportent également comme des macrophages normaux, aussi bien à l'égard du *C. Kutscheri* que de *L. monocytogenes,* les macrophages de souris immunisées par *C. Kutscheri.*

On a pu démontrer, ces dernières années, que les macrophages prélevés chez des animaux immunisés par certaines bactéries offrent à l'infection *in vitro* une résistance accrue ([2]), d'où le nom d'*immunphagocytes* que quelques auteurs ont cru pouvoir donner à ces cellules ([1]). En quelle mesure, cette appellation est-elle justifiée ? En quelle mesure l'augmentation de résistance observée est-elle spécifique ? Nous avons voulu établir ce point. D'où les expériences qui sont ici rapportées.

Matériel et méthodes. — 1° *Macrophages.* — Ils ont été obtenus par lavage de la cavité péritonéale de souris N. C. S. (de 25 à 30 g) avec le milieu 199-sérum-héparine. Ils étaient maintenus *in vitro* à 37°, en présence du même milieu sans héparine, dans des tubes à lamelles. Les détails de technique ont été donnés dans une précédente Communication ([3]).

2° *Infection des Macrophages.* — Nous sommes partis de cultures de *Listeria monocytogenes* et de *Corynebacterium Kutscheri*, âgées de 24 h. La concentration en germes de la préparation introduite dans les tubes à lamelles était ajustée à 2.10^6 éléments/ml (dilution dans un milieu 199-sérum). Là encore, des détails de technique ont été fournis dans une précédente Communication ([3]).

3° *Mesure de la résistance des macrophages à l'infection.* — Elle a été effectuée par deux techniques différentes ([4]). La première, *qualitative*, permettait d'apprécier, sur des préparations colorées de macrophages, la multiplication, ou l'absence de multiplication, des germes ingérés. L'examen était fait 2 jours après l'infection *in vitro*, la multiplication bactérienne *extracellulaire* ayant été inhibée par l'addition au milieu d'une dose appropriée (10 µg/ml) de néomycine. Dans la seconde méthode, *quantitative*, le nombre des bactéries vivantes présentes dans le corps des macrophages était déterminé par ensemencement sur gélose, après broyage soigneux, des cellules supportées par une lamelle.

Résultats. — 1° *Degrés de résistance comparés offerts* in vitro *par des macrophages provenant de souris normales ou vaccinées à l'infection par*

Listeria monocytogenes. — Des souris N. C. S. (femelles) ont reçu, par voie sous-cutanée, 10^5 *Listeria* vivantes (0,1 DL_{50}). Dix jours plus tard, les macrophages péritonéaux de ces souris ont été mis en culture. Deux jours après, ces cellules ont été infectées.

A été notée, dans ces conditions, une ingestion des germes un peu plus rapide par les macrophages immuns. Surtout, on a pu voir que ces cellules s'opposaient, beaucoup mieux que des cellules normales, à la multiplication intracytoplasmique des germes ingérés (*fig.* 1).

Cette résistance cellulaire accrue se faisait encore sentir un mois après l'immunisation des animaux. Elle pouvait se maintenir 7 jours *in vitro*, le milieu de culture étant changé quatre fois pendant cette durée.

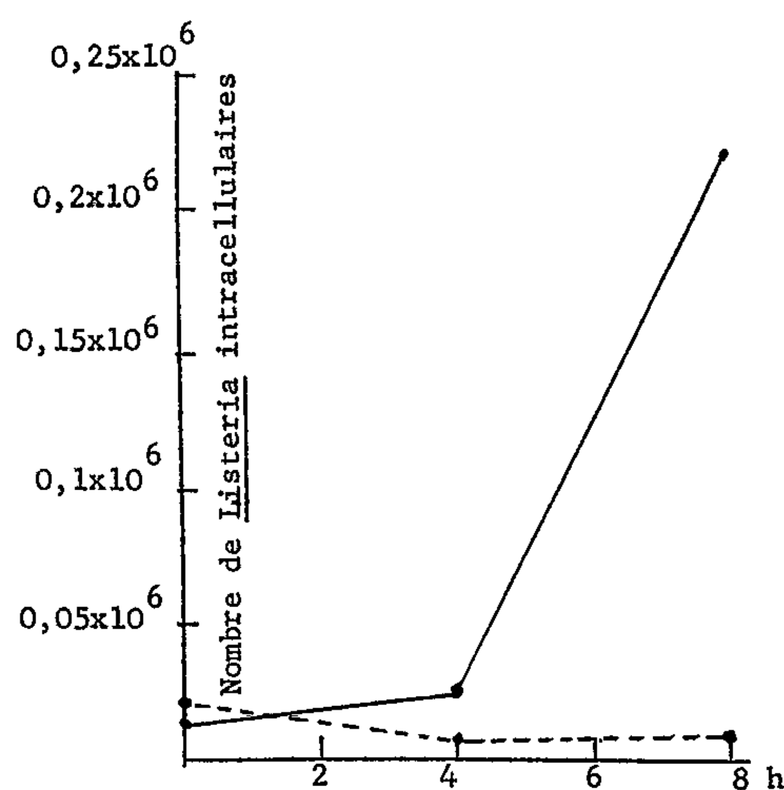


Fig. 1.

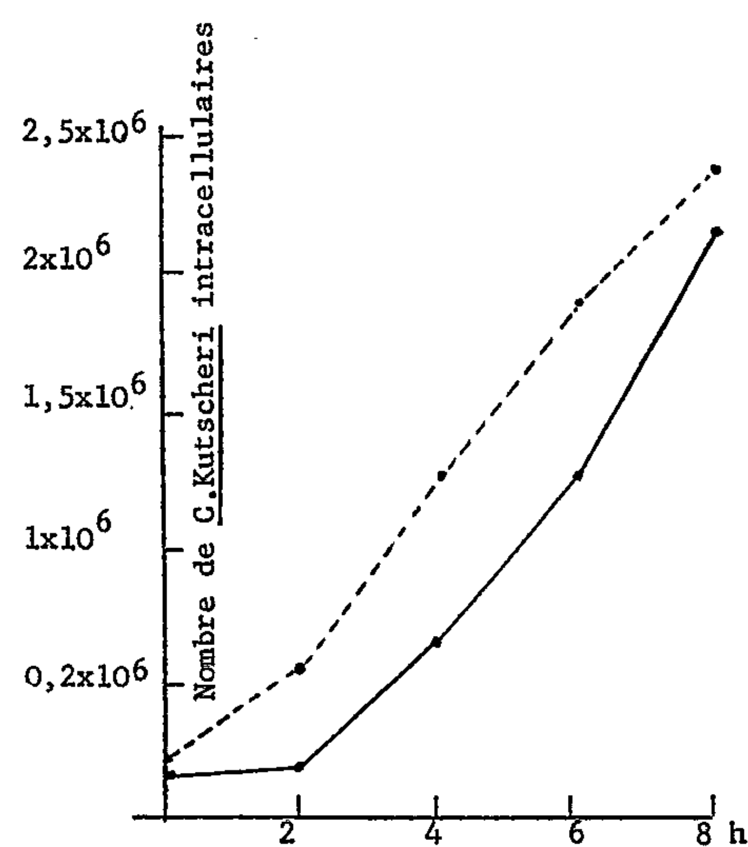


Fig. 2.

Temps d'incubation après infection des cellules par les germes.

——— Macrophages normaux.

- - - - - Macrophages immuns.

L'injection à des souris de *Listeria* tuées, même à la dose de 10^{10} n'a pas provoqué l'apparition de macrophages plus résistants.

2° *Degrés de résistance comparés offerts* in vitro *par des macrophages provenant de souris normales ou vaccinées par* Listeria monocytogenes *à l'infection par Corynebacterium Kutscheri.* — Nos résultats sont reproduits dans la figure 2. La multiplication du C. K. a été, dans les immunmacrophages, au moins aussi rapide que dans les macrophages normaux. L'ingestion avait peut-être été un peu plus rapide dans le premier cas.

3° *Degrés de résistance comparés offerts* in vitro *par des macrophages provenant de souris normales ou vaccinées par* Corynebacterium Kutscheri *à l'infection par* C. Kutscheri *ou* Listeria monocytogenes. — Des souris N.C.S. (femelles) ont reçu, par voie sous cutanée, 10^4 Corynebactéries vivantes

(0,1 DL_{50}). Dix jours plus tard, les macrophages de ces animaux et ceux de souris normales ont été mis en culture puis infectés, 48 h plus tard, soit par *Listeria monocytogenes*, soit par *C. Kutscheri*. Les macrophages, provenant de souris immunisées, se sont comportés, dans tous les cas, comme des macrophages normaux.

Conclusions. — Les macrophages prélevés chez les souris vaccinées par des *Listeria monocytogenes* vivantes se sont montrés plus résistants à l'infection *in vitro* par ce germe que des macrophages prélevés chez des souris non vaccinées. Cette observation confirme des données antérieurement présentées par G. B. MacKaness [5]. L'immunité cellulaire ainsi observée peut être dite spécifique en ce sens qu'elle ne joue pas à l'égard du *C. Kutscheri*. Les macrophages provenant de souris vaccinées par *Corynebacterium Kutscheri* se comportent comme des macrophages normaux à l'égard de ce germe et de *Listeria monocytogenes*. Ces résultats seront complétés et discutés dans un Mémoire à paraître.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. Delaunay, *Path. Microbiol.*, 25, 1962, p. 682.
(2) R. M. Fauve, *Med. Hyg.*, 22, 1964, p. 164.
(3) R. M. Fauve, *Rev. fr. Et. Clin. Biol.*, 9, 1964, p. 100.
(4) R. M. Fauve, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 1964 (sous presse).
(5) G. B. Mackaness, *J. exp. Med.*, 116, 1962, p. 381.

(*Service de Pathologie expérimentale, Institut Pasteur, Garches.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 AOUT 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. le **Président** donne lecture d'une lettre en date du 23 juillet de M. le **Premier Ministre**, relative au vœu adopté par l'Académie le 22 juin 1964, concernant la recherche scientifique en France.

M. le **Président** donne lecture des Notes publiées au *Journal Officiel de la République française* annonçant que par décrets du 23 juillet 1964, l'élection que l'Académie a faite de MM. **Hugh Dryden** et **Giulio Natta**, pour occuper parmi les Associés étrangers les places vacantes par la mort de MM. *Théodore de Kármán* et *Ernst Gäumann* a été approuvée.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Poivilliers** présente à l'Académie la *Carte géologique du Congo. Feuille Thysville* : planchette S. 6/14-N. E. 1, par MM. M. C. Brandes et J. Nicolaï ; planchette S. 6/14-N. E. 2, par MM. H. Ladmirant et J. Nicolaï. *Feuille Léopoldville*, planchettes S. 5/15 : S. W. 3, S. W. 4, S. E. 3, par M. H. Ladmirant. *Feuille Inkisi* (S. 6/15), par M. H. Ladmirant avec la collaboration de M. A. Annaert, et Notice explicative.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Centre national de la Recherche scientifique. *Rapport d'activité*, octobre 1962-octobre 1963.

2° Ministère des Affaires culturelles (Canada). *Rapport des Archives de Québec*, t. 41, contenant un article de M. Roland Lamontagne, intitulé : *Jean Prat, correspondant de Bernard de Jussieu.*

3° Université de Moscou. *Istorija Fiziki* (*Histoire de la Physique*), par B. I. Spasskiï (1re et 2e partie).

4° National Academy of Sciences. National Research Council. *The proposed international Biological program.*

5° *Prvni pokus J. E. Purkyne o mezinárodní uznání žádost o cenu Académie des sciences* 1819, par Vladislav Kruta.

6° *Perspectives de la recherche scientifique au Nouveau-Québec*, par Michel Brochu.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Maurice Fontaine** signale la présence de M. **Howard Bern**, Professeur à l'Université de Berkeley, Californie. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1964.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude et production de faisceaux monochromatiques polarisés de neutrons lents*, par HANS BEIL. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2329, 1964. *Systèmes différentiels des flux et des concentrations d'un mélange en séparation par une usine étagée*, par GEORGES-MARIE BOULIGAND. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2337, 1964. *Étude du revenu à différentes températures de la phase β retenue par trempe à l'eau dans les alliages* U-CR *contenant de 0,37 à 4 atomes % de chrome*, par MICHEL DEGOIS. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2340, 1963. *Méthodes théoriques pour l'étude de la thermalisation des neutrons dans les milieux absorbants infinis et homogènes*, par MICHEL CADILHAC. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2368, 1964. *Décomposition thermique du biphényle*, par MICHEL CLERC. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2386, 1964. *Étude thermodynamique de l'hémioxyde de soufre par spectrométrie de masse*, par ROBERT HAGEMANN. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2398, 1964. *Plasmoïdes à haute fréquence et décharges résonnantes*, par JOSEPH TAILLET. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2502, 1964. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 7 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'analyse par activation des gaz rares. Contribution à l'analyse de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans les gaz*, par JEAN DIEBOLT. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2357. *Réalisation d'un appareil pour la mesure de la conductibilité thermique à basse température avant et après irradiation neutronique. Application au dioxyde d'uranium*, par OLIVIER BETHOUX. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2372. Centre d'Études nucléaires de Grenoble, 1964; 2 fasc. 27 cm.

PAUL LANGEVIN. *La pensée et l'action*. Textes recueillis et présentés par PAUL LABÉRENNE. Préfaces de MM. FRÉDÉRIC JOLIOT et GEORGES COGNIOT. Paris, Éditions sociales, 1964; 1 vol. 18,5 cm.

El quimico Luis Jose Proust, 1754-1826, de LEANDRO SILVÁN. Prologo del M. LORA TAMAYO. Vitoria, 1964; 1 vol. 24 cm.

Pierrelatte, usine de séparation des isotopes de l'uranium. Paris, Commissariat à l'Énergie atomique, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Le troisième congrès international de Pathologie infectieuse. Communications. Bucarest, 8-11 octobre 1962. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Geometrie diferentiala neeuclidiană, de N. MIHAILEANU. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Sciences de l'Ingénieur. *Thermodynamique macroscopique. Notions fondamentales*, par MAURICE ROY. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 25,5 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Karélie. *Pierres à bâtir en Karélie*, par PETR A. BORISOV. Petrozavodsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Géorgie. *Le tapis végétal, trésor national*, par N. N. KETSKHOVELI. Tiflis, 1961; 1 vol. 29 cm (en langue russe).

Commissariat à l'Énergie atomique. *Rapport annuel* 1963. Paris, L'Édition artistique; 1 vol. 27 cm.

Recueil des travaux du Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, effectués sous la direction de R. DAVID. Tome IV, année 1963; 1 vol. 24,5 cm.

MESUCORA. Congrès international, Paris, 15-22 novembre 1963. Tomes I et II; 2 vol. 27 cm.

L'armée d'Orient délivrée du paludisme, par EDMOND et ÉTIENNE SERGENT. Préface du Docteur ROUX. Paris, Masson, 1932; 1 vol. 22 cm.

Histoire d'un marais algérien, par EDMOND et ÉTIENNE SERGENT. Alger, Institut Pasteur d'Algérie, 1947; 1 vol. 24,5 cm.

La naissance de l'automobile et les Centraux, par JOSEPH COMPAGNON, *in* Revue *Arts et manufactures*, n° 140, mars 1964; 1 fasc. 31 cm.

Papier Geschichte, Heft 1/2 et 3/4; 1964 : *Botanique et papeterie. Jean-Étienne Guettard*, 1715-1786, par HENRI GACHET; 2 fasc. 25 cm.

XIXe Congrès de l'Association des Pédiatres de langue française, Paris, 18-20 juin 1963. Extraits du Volume I des *Rapports*. *Physiopathologie de la digestion-absorption intestinale chez l'Enfant. Les stéatorrhées par troubles de l'absorption intestinale*, par MAURICE LAMY, JEAN FRÉZAL et JEAN REY, avec la collaboration de C. NÉZELOF, M. FORTIER-BEAULIEU et J. JOS. Paris, L'Expansion scientifique; 1 vol. 24 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉTHODOLOGIE. — *Étude comparée de quelques groupements de problèmes.*

Note de M. **Georges Bouligand**, Correspondant de l'Académie.

I. Groupements tirés par voie spécifiante du schème problèmes-synthèse quand les cas d'espèce empruntent leur élément inconnu à un même ensemble $\{E_i\}$.

II. Vues générales sur le comportement limite de telle suite infinie de solutions convenant à différents cas d'espèce. A ce titre, exemples émanés de théories usuelles, géométrie différentielle, physique mathématique, à l'approche d'un cas isolé d'impossibilité. Entre autres conjonctures : influence réduite à une couche frontière évanescente; jeux plus complexes de microphénomènes. Hybridation de ces deux types. Incidemment, quelques mots des exigences constructives du schème dual (en II.3).

III. Microphénomènes en interdépendance. Leurs échelles respectives. Conclusion.

I. L'atteinte par conditions modalisant le schème dual problèmes-synthèse d'autres schèmes plus spécifiques livre certains groupements de problèmes où tous les cas d'espèce (*ksp*) tirent d'un même ensemble $\{E_i\}$ leur élément inconnu. Que ces groupements aient ou non, autour de chaque (*ksp*), une structure locale continue, on y peut étudier, en comportement limite, des suites de solutions livrées par des (*ksp*) infiniment voisins d'un autre (*ksp*)*, impossible du fait que nul terme de $\{E_i\}$ ne répond aux conditions requises en (*ksp*), étude que j'aborde sans plus pour un (*ksp*)* isolé dont approchent des (*ksp*) à solution unique.

II.1. Pour une étude globale de ce comportement limite, nos prémisses inspirent des exemples [1] concernant des groupements concrets tirés de la géométrie différentielle et de la physique mathématique, branches ralliables à l'analyse générale. Ce dernier recours intervient pour élargir l'enquête et tirer de la topologie d'un groupement **U** (*ksp*) certaines propriétés morphologiques des solutions convenant aux divers (*ksp*, réunis dans **U**, à l'approche indéfinie du cas singulier isolé (*ksp*)*. La nature même des exemples réduit ici le matériel des formes à ce qu'il est dans le cadre euclidien, ou plus simplement, dans le cadre purement linéaire, plus naturel vu que chaque forme répond à un modèle, connu seulement à une homéomorphie près. Dans cet esprit, on retrouve une voie déjà suivie [2] pour lesdits exemples et répétable à volonté : ainsi, notant $J(z)$ l'intégrale — sur un support ponctuel borné S du plan complexe Π (en totalité) — de la fraction $d\mu(u)/(u-z)$ et prenant S tel que le domaine $\Pi-\overline{S}$ (points γ de Π à distance positive de S) soit homéomorphe à $|z|>1$, on postule qu'à chaque γ, répond le (*ksp*) de **U** ayant pour inconnue la suite $\sigma(\gamma)$ des coefficients tayloriens $j_n(\gamma)$ de $J(z)$ en γ, suite rendant absolument convergente la série taylorienne afférente, cela pour $|z-\gamma|<\text{dist}(\gamma, S)$. Pour $\{E_i\}$, on trouve ici l'ensemble des $\sigma(\gamma)$

tels que $\{\sqrt[n]{j_n}\}$ soit bornée pour tout $\gamma \in \Pi - \overline{S}$. Pour dist $(\gamma, S) = 0$ on peut quelquefois obtenir les j_n par limites généralisées, mais la série diverge alors sauf pour $z = \gamma$. Pour un tel γ, ce groupement donne un $(ksp)^*$, lequel n'est isolé que pour S réduit à un point unique (vu nos hypothèses globales faites sur S).

II.2. Il s'agit maintenant d'amplifier l'étude rappelée [*cf.* ([1])] pour tenter une organisation d'ensemble. On y retenait d'abord les groupements, apparus en théorie du potentiel où tout (*ksp*) a pour inconnue une certaine fonction φ (scalaire, vectorielle ou même tensorielle) astreinte à un système d'équations, indépendant du champ où φ est à définir. Ce champ peut notamment être un ouvert connexe Ω, tantôt fixe, tantôt fonction d'un point p libre sur telle variété ν (par exemple Ω pourrait se dilater à mesure que sur une droite, p décrit un segment orienté assumant le rôle de ν) : d'ailleurs, dans le cas, bien différent, d'un liquide, Ω s'incorpore à l'inconnue de (*ksp*) en cas de surface libre mobile. En outre, les conditions prescrites peuvent en partie affecter sur la frontière $\overline{\Omega} - \Omega$ les valeurs qu'y prend telle expression contenant φ et plusieurs de ses dérivées, « l'acquisition de valeurs » pouvant requérir un processus de limites généralisées : genre d'intervention d'ailleurs usuel dans les problèmes de valeurs frontières concernant un Ω fixe et une équation du second ordre — type elliptique — où φ est scalaire. En telle occurrence, s'il y a linéarité pour l'équation et les données frontières, on atteint l'unité méthodologique en recourant, avec L. Schwartz et ses élèves à la théorie des distributions. Cette notion générale peut d'ailleurs subvenir en outre à des problèmes non linéaires, qu'ils profitent d'avantages fortuits (exemple : en cas de résolvant linéaire valable au moins pour une partie des (*ksp*) de **U**, ou qu'on use, chose très largement applicable, d'un résolvant linéaire instantané, venant saisir de proche en proche les configurations successives que séparent d'infimes durées sur le continu temporel ([3]).

II.3. Guidés par les généralités qui précèdent, reprenons dans un S_3 l'analyse d'un microphénomène y venant contaminer toute une V_2, d'une manière graduellement plus fine, cette V_2 demeurant solution d'un (*ksp*) infiniment voisin du cas isolé $(ksp)^*$ reconnu impossible. Chaque point de la solution V_2 d'un tel (*ksp*) peut alors s'inclure en une zone connexe de V_2, d'extension maximale, eu égard au caractère (K.*rg*), où *rg* évoque un type de régularité locale propre à cette zone maximale, bientôt atteinte par une brusque perte en dimension [*cf.* ([1])]. Donc, [K.*rg*] est étranger à la réunion (R) des zones maximales couvrant toute la V_2. Chacune d'elles, partie non prolongeable de V_2, répond à un seul et même (*ksp*) en qualité de solution ayant la régularité [K.*rg*] refusée à (R). Pour aller plus loin, il faut recourir à d'autres hypothèses, en admettant par exemple qu'on peut adapter une distance, moyennant les trois axiomes habituels, à tout couple de (*ksp*) qu'il contienne ou non $(ksp)^*$: point de vue qui,

dans l'esprit du schème dual, a l'avantage de subordonner **U** à une topologie *construite*.

A cet égard, la même attitude s'impose dès qu'on veut établir une « typologie » des [K.*rg*]. En effet, les prémisses du I imposent de *construire* la solution, unique par hypothèse, de chaque (*ksp*). D'où, situation très délicate : elle émerge, ayant noté que le caractère régulier, à un tel point de vue, d'une portion de V_2 tirée d'un espace linéaire Λ_4 peut manquer à la projection cylindrique de V_2 sur tel sous-espace Λ_3 de Λ_4. « L'inaptitude à construire » en des cas « non spécifiés au départ » impose dès lors de retenir des types spéciaux, tel le type constructif des surfaces localement convexes, chaque partie requise pour obtenir l'une d'elles pouvant alors se construire en raison de sa qualité « frontière d'un convexe » et des surfaces pouvant être tirées de deux S′, S″ des précédentes par des constructions simples, entre autres le lieu du milieu d'un segment demeurant parallèle à une direction fixe et dont les extrémités décrivent S′, S″. Bien entendu, moyennant progrès constructifs, d'autres catégories « pourront convenir », telles les suivantes :

(K_1) les V_2 à paratingent plan en chaque point; (K_2) les V_2 ayant des non-paratingentes en chaque point; (K_3) les V_2 pour lesquelles on conditionne une fonction symétrique des courbures principales, notamment la courbure totale, ou la courbure moyenne (chacune, définie par entremise d'une aire infiniment petite) fonction vérifiant certaines inégalités.

Jusqu'à plus ample informé, je pense que l'accès par voie constructive de (K_1) et *a fortiori*, celui de (K_2) sont des thèmes ardus. La marche suivie devrait être, il va sans dire, dénombrable.

II.4. On pourrait croire *purement formel* l'embryon synthétique de II.3. Pour en tirer au moins une application, reprenons la suite des (*ksp*) qui tendent vers (*ksp*)* dans l'hypothèse où les solutions répondant à ses termes, tendent vers un point de l'espace Λ_3 où on les a construites, et où de plus, chacune d'elles porte une seule zone maximale.

Ce couple de prémisses va nous livrer deux types d'exemples :

(T_1) Il est d'abord de nature algébrique dans l'espace ordinaire, l'inconnue V_2 étant astreinte, pour chaque valeur de l'infiniment petit μ, à l'équation

$$\mu = (x^2+y^2+z^2)\,f(x, y, z) = r^2 f,$$

où f est un polynome partout supérieur à un nombre positif fixe : d'où, impossibilité pour $\mu \leqq 0$. Pour $\mu > 0$ tendant vers zéro, on a une famille de surfaces $s(\mu)$ dont l'élément générique reste dans une boule infiniment petite avec μ. Il s'agit alors d'un sphéroïde avec champ continu de normales pour chaque μ assez petit : ce qu'on peut étendre, vu le rôle trop spécial de polynome attribué à f.

Recourant alors au contingent du graphe de $r^2 f$, n'étant retenues que ses valeurs sur Ou, demi-droite arbitraire issue de O, on est conduit à

majorer $|f'|$ pour chaque distance $r = \mathrm{OM}$, en notant f' la pente en M d'une demi-tangente à ce graphe, cela par recours à l'inégalité

$$2 \min f > r \max |f'|.$$

D'où, croissance de $r^2 f$ sur $\mathrm{O}u$, valable dans une région étoilée par rapport à O, où les $s(\mu)$ ne sont jamais coupées en plus d'un point par quelque $\mathrm{O}u$.

(T_2) Les données fixant un problème du groupement requièrent des dérivées. Soit $z = f(x, y)$ la représentation locale d'une V_2 à courbure totale $1/\mu$ constante, courbure infiniment grande quand μ tend vers zéro, d'où l'équation

$$\mathrm{G}(\mu), \quad \mu(rt - s^2) = (1 + p^2 + q^2)^2,$$

avec un problème qui prend son aspect naturel par un recours à la représentation sphérique d'une surface inconnue *si*, recours livrant une variété $\mathrm{V}(\mu)$ continue d'éléments de contact d'ordre 1, après quoi les aires sphériques *images* doivent reproduire, au facteur $1/\mu$ près, les aires antécédentes de *si*. Dès lors, pour h prescrit, un domaine de *si* dont l'image a partout moins de h feuillets superposés jouit de l'évanescence de son diamètre avec μ, pourvu que μ soit positif. Ce qui découle de l'homothétie de rapport $\sqrt{\mu}$ tirant d'une solution de $\mathrm{G}(1)$ une solution de $\mathrm{G}(\mu)$. Mais l'exemple de la pseudosphère, dotée d'une asymptote, exclut ce genre de comportement (avec même généralité) pour μ négatif. On ne peut alors étendre qu'en une voie bien différente, laquelle adjoint à la géométrie affine une métrique où l'indicatrice, au lieu d'être une sphère de rayon constant est la frontière d'un solide convexe, lequel forme avec l'origine M du vecteur MN à mesurer une figure *invariante par les translations :* au lieu de la représentation sphérique agit alors une correspondance par plans tangents parallèles, entre *si* et la nouvelle indicatrice choisie; nouveau gain en généralité en évitant de postuler l'invariance translative et adoptant alors, sous conditions à préciser, une métrique variationnelle régulière (point appelant quelque attention), au sens que prend le dernier épithète en théorie des géodésiques (propres à cette métrique).

II.5. J'exploite maintenant la rupture entre les aspects des n°s II.2 et des suivants. On atteint l'hybridation prévue en les faisant coexister, l'un dans une partie P et celui du n° II.2 dans une partie P′, n'empiétant pas sur P, la réunion de P′ et P livrant la solution du (*ksp*) infiniment voisin de (*ksp*)*.

Voici d'abord un prototype prolongeant un exemple antérieur [4] : selon un mode presque isométrique, comportant des plis et des superpositions, on applique un tissu T plan et non étirable, bien que mince et souple, sur une région proposée R de la surface S d'un globe sphérique. Notamment, on peut imaginer pour T une suite continue d'états, où la figure initiale de T serait un cylindre vertical T_0, circonscrit à S, et où

un élastique circulaire fortement constricteur et coaxial à T_0 viendrait écraser en montant chaque parallèle de T_0 sur celui de S ayant même cote. Le volume de la sphère ayant été partagé en couches horizontales ayant une même épaisseur ε infiniment petite quant au rayon, le système des plis et superpositions formés en écrasant, comme il vient d'être dit, la surface de T_0 sur S va se modifier de chaque zone à la suivante, d'après un *mode aléatoire;* retenons ces modes détenant la symétrie du polygone régulier à n côtés dans la zone initiale et les suivantes, puis à $2n$ côtés dans la zone suivante, et ainsi de suite. On a donc ainsi la possibilité d'obtenir des microphénomènes variés dans l'hémisphère de S lieu des points de cote positive ayant pour bord le grand cercle lieu des points de cote nulle. Le prototype hybride annoncé résulte alors de la transformation identique τi appliquée à la moitié inférieure de T_0 (lieu des points de cote négative empruntés à T_0). Ladite τi, valable sur la partie inférieure de T_0, cesse de l'être dès que la cote devient positive.

Pour varier, on pourrait déjà partir d'un solide convexe, formé par réunion d'un cylindre circulaire droit C*d* (vertical) et des deux demi-boules prolongeant C*d* par-delà ses bases (horizontales) en adaptant le même principe d'enveloppement, lequel est conciliable avec le maintien éventuel d'un plan de symétrie horizontal. On peut encore songer à l'enveloppement de deux boules, ou d'un plus grand nombre n au moyen d'une feuille, assez ample, du tissu T. Faisant croître n, on aurait des hybridations plus variées que celles obtenues pour $n = 2$.

III.1. En raison de la possibilité, qui vient d'apparaître, d'une hybridation plus complexe où coexistent, avec des plages contaminées dans toute leur étendue par production de microphénomènes, d'autres plages affectées exclusivement sur leur frontière, on imagine de nouveaux exemples montrant l'intérêt éventuel que peut offrir l'étude attentive de microphénomènes simultanés.

Prenons un sac fait au moyen du tissu T (sac transparent si T est de la cellophane) et dans lequel, disposant d'infimes billes sphériques de même rayon, on en loge une quantité permettant d'emplir une partie notable du volume que le sac peut alors contenir. Une telle conjoncture est attingible en des conditions telles que les billes touchant la surface *ss* du sac aient avec elle des éléments superficiels isométriques, à ε près, avec des éléments du sac (par quasi-contact). L'emplissage ainsi réalisé par billes infimes est alors un microphénomène lequel, à un ε près, exclut les microphénomènes sur *ss* elle-même : il appert en effet qu'alors, ladite *ss* admet un champ continu de directions transverses, qui lui sont « normales à un nouvel écart infime près ». La croissance infinie de n amène donc à la limite l'exclusion mutuelle de deux microphénomènes. Il émerge alors un champ, peu exploré, où s'adjoindrait en outre le bombardement d'une grande masse liquide en mouvement par les gouttelettes serrées de quelque pluie fine, cela produisant en surface libre une foule très dense de fines

alvéoles et aspérités. Outre l'interdépendance de deux (ou plusieurs microphénomènes), il faudrait encore étudier comparativement leurs échelles respectives.

III.2. Disons pour finir que le schème dual, base de départ, m'a permis une expérience qui, au moyen du thème abordé (le groupement de problèmes venant avoisiner indéfiniment un cas impossible isolé), voudrait rejoindre un mode classique, en apparence, vu la restriction de généralité impliquée par le choix du thème. Malgré la velleité de spécifier en opérant ainsi, on affronte alors un obstacle *sui generis :* la rencontre en cours d'enquête (n° II) de thèmes annexes qui, jusqu'à nouvel ordre, ne devraient rien à ignorer de l'acquis actuel, en fait de méthodes; plus encore, leur ampleur fait prévoir leur aptitude à tirer parti de tout nouveau pas dans l'activité spécifiante. Vu notre choix trop large du thème, l'impasse ne semble pas pouvoir être dominée par les méthodes de l'*Analyse générale.* Elle a certes permis de reprendre mille thèmes classiques, sous la forme simplifiée, limpide, qui s'adapte le mieux à la conservation de l'acquis ([5]). Mais son appui devra toujours se limiter à des restrictions du programme global envisagé ici-même.

([1]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3777.
([2]) *Ibid.*, 252, 1961, p. 37 et 255, 1962, p. 3336.
([3]) G. Bouligand, *L'Œuvre d'Euler* (*Rev. d'Hist. des Sc.*, XIII, Paris, 1960, p. 110).
([4]) G. Bouligand, *Microphénomènes en géométrie différentielle* (*Celebr. Archim.*, sec. XX, Syracuse, 1961, vol. I, p. 38-40).
([5]) G. Bouligand, *Rev. Gén. des Sc.*, 60, Paris, 1953, p. 133; Rosenbloom, *Bull. Soc. Math.*, 79, 1951, p. 1-2; G. B., *Revue de Synthèse*, 3, n°s 29-31, 1963, p. 63.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Note sur la formalisation de calculs propositionnels polyvalents à foncteurs variables.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été démontré [1] qu'on peut obtenir, à certaines conditions, une formalisation saturée d'un calcul propositionnel polyvalent à foncteurs variables d'une formalisation saturée du calcul correspondant sans foncteurs variables en y ajoutant m axiomes additionnels et en modifiant la règle de substitution. L'objet de cette Note est de démontrer que, si le calcul dont il s'agit est fonctionnellement saturé, alors, en introduisant une supposition additionnelle, on peut exécuter la modification correspondante en ajoutant à la formalisation en question un seul axiome et en modifiant la règle de substitution de la même façon qu'auparavant. Nous allons supposer que le calcul à m valeurs dont il est question a s $(1 \leqq s \leqq m-1)$ valeurs désignées. Puisqu'il est fonctionnellement saturé, on peut définir, en fonction des foncteurs primitifs :

(i) Le foncteur D [2] de disjonction conditionnée tel que si $P_1, \ldots, P_m$, Q, $DQP_1 \ldots P_m$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_m, y, d(y, x_1, \ldots, x_m)$ respectivement, alors

$$d(y, x_1, \ldots, x_m) = x_y.$$

(ii) Un foncteur F tel que :

(α) la valeur de Q soit désignée toutes les fois que les valeurs de P, FPQ le seront toutes deux;

(β) la valeur de Fpp soit toujours désignée.

(iii) Des foncteurs $V_1, \ldots, V_m$ tels que [3] la formule $V_i p$ prenne toujours la valeur i $(i = 1, \ldots, m)$.

Nous supposons, en outre, que :

(iv) Les règles primitives de déduction du calcul propositionnel sans foncteurs variables sont la règle de substitution et la règle

$$P,\quad FPQ \vdash Q.$$

Notre axiome additionnel est la formule

$$F\varepsilon Dq\,\partial V_1 p \ldots \partial V_m p\,\varepsilon\partial q.$$

Il est clair que cette formule ne prend que des valeurs désignées; la plausibilité de la nouvelle formalisation s'ensuit aussitôt de celle de la formalisation première.

Nous allons démontrer maintenant que la nouvelle formalisation est saturée. Soit P une formule qui ne prend que des valeurs désignées et dénotons les foncteurs variables qui se rencontrent dans P par les variables

syntactiques $\Delta_1, \ldots, \Delta_n$. Supposons que Δ_i se rencontre k_i fois dans P ($i = 1, \ldots, n$) et posons

$$K = \sum_{i=1}^{n} k_i.$$

Soient $Q_0 (= P), Q_1, \ldots, Q_K$ des formules telles qu'on tire Q_i de Q_{i-1} en remplaçant par

$$DR_i \Delta_j V_1 p \ldots \Delta_j V_m p$$

une sous-formule ayant la forme $\Delta_j R_i$ et qui correspond, dans l'espèce, à une sous-formule identique qui se rencontre dans $P (i = 1, \ldots, K)$. Ainsi il ne se rencontre dans Q_K aucun foncteur variable sauf dans des sous-formules

$$\Delta_j V_l p \quad (j = 1, \ldots, n; l = 1, \ldots, m).$$

Par exemple, si P est $F\delta\varepsilon p\,\delta\varepsilon p$, alors on pourra dire que Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 sont

$$FD\varepsilon p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p\,\delta\varepsilon p,$$
$$FD\varepsilon p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p D\varepsilon p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p,$$
$$FDDp\varepsilon V_1 p \ldots \varepsilon V_m p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p D\varepsilon p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p,$$
$$FDDp\varepsilon V_1 p \ldots \varepsilon V_m p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p DDp\varepsilon V_1 p \ldots \varepsilon V_m p\,\delta V_1 p \ldots \delta V_m p$$

respectivement. Soit U la formule qu'on tire de Q_K en remplaçant la sous-formule $\Delta_j V_l p$ par la variable propositionnelle $S_{jl} (j = 1, \ldots, n; l = 1, \ldots, m)$, les variables propositionnelles $S_{11}, \ldots, S_{1m}, \ldots, S_{n1}, \ldots, S_{nm}$ étant distinctes les unes des autres et des variables propositionnelles qui se rencontrent dans Q_K. Puisque la formalisation du calcul propositionnel sans foncteurs variables est saturée, il s'ensuit aussitôt que U est démontrable. En appliquant la règle de substitution à U nous déduisons Q_K. Si l'on applique alors la règle de substitution à l'axiome additionnel on peut déduire les formules

$$FQ_i Q_{i-1} \quad (i = 1, \ldots, K).$$

Puisque

$$P,\ FPQ \vdash Q$$

est une règle primitive de déduction on peut alors déduire la formule P. La formalisation est donc saturée.

(*) Séance du 27 juillet 1964.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1951.
(2) *Math. Ann.*, 123, 1951, p. 76.
(3) Puisque les conditions (i) et (iii) sont nécessaires, il est indispensable de supposer que notre calcul est fonctionnellement saturé [*cf.* le Mémoire mentionné dans la Note (2)].

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Introduction à l'étude de la distributivité des foncteurs* $\varprojlim$ *par rapport aux* $\varinjlim$ *dans les catégories des faisceaux* (topos). Note (*) de M. **Jan-Erik Roos**, transmise par M. Jean Leray.

Soit U un univers [1] et D une catégorie où les U-limites inductives et projectives sont représentables [2]. Soit, de plus, J une catégorie ($J \in U$) et $J^0 \xrightarrow{\mathrm{I}} (\mathrm{Cat})$ un foncteur contravariant, où (Cat) désigne la catégorie des catégories dans U. On considère donc un système projectif de catégories. Au foncteur I est associée une catégorie fibrée scindée $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathrm{I})$ au-dessus de J [3]. Nous avons $\mathrm{Ob}(\mathcal{F}) = \coprod_{\alpha \in \mathrm{Ob}(J)} \mathrm{Ob}(\mathrm{I}(\alpha))$ et si (α, β) et (α', β') sont deux objets de $\mathcal{F}[\alpha \in \mathrm{Ob}(\mathrm{J}), \beta \in \mathrm{Ob}(\mathrm{I}(\alpha))$, resp. ...], alors

$$\mathrm{Hom}_{\mathcal{F}}((\alpha, \beta), (\alpha', \beta')) = \coprod_{f \in \mathrm{Hom}_J(\alpha, \alpha')} \mathrm{Hom}_{\mathrm{I}(\alpha)}(\beta, \mathrm{I}(f)\beta').$$

Soit maintenant F un foncteur contravariant $\mathcal{F}^0 \to D$ (F sera moralement un système inductif-projectif). Notons par $\mathrm{F}(\alpha, \beta)$ la valeur de F pour l'objet (α, β) de $\mathcal{F}$, par $\varprojlim_{J} \mathrm{I}(\alpha)$ la catégorie limite projective de I et par $\mathrm{pr}_\alpha\left(\varprojlim_{J} \mathrm{I}(\alpha)\right)$ la sous-catégorie pleine de $\mathrm{I}(\alpha)$ formée des objets qui sont le $\alpha^{\text{ième}}$ coordonné d'un objet convenable de $\varprojlim_{J} \mathrm{I}(\alpha)$.

Définition 1. — *On dit que le foncteur* F *est distributif si le morphisme naturel*

$$(1) \qquad \varinjlim_{s \in \varprojlim_J \mathrm{I}(\alpha)^0} \varprojlim_{\alpha \in J} \mathrm{F}(\alpha, s(\alpha)) \to \varprojlim_{\alpha \in J} \varinjlim_{\beta \in \mathrm{pr}_\alpha\left(\varprojlim_J \mathrm{I}(\alpha)^0\right)} \mathrm{F}(\alpha, \beta)$$

est un isomorphisme. Si (1) *est un isomorphisme pour tout* F, *nous dirons que les* J*-limites projectives sont distributives par rapport aux* $\mathrm{I}(\alpha)$*-limites inductives dans* D [4].

Même dans une catégorie comme U-*Ens* (la catégorie des ensembles appartenant à U) il n'est pas vrai que les U-limites projectives générales soient distributives par rapport aux U-limites inductives générales. On est donc amené à étudier la distributivité dans un sens restreint. Dans cette série de Notes nous allons étudier la validité des deux conditions suivantes dans certaines catégories D.

A. *Dans* D *les* U*-limites projectives sont distributives par rapport aux* U*-sommes* [i. e. (1) est un isomorphisme pour tout $\mathrm{F} : \mathcal{F}(\mathrm{I})^0 \to D$, chaque fois que $\mathrm{I} \in U$ et les $\mathrm{I}(\alpha)$ sont discrètes].

B. *Dans D les U-produits sont distributifs par rapport aux U-limites inductives.*

Dans ce dernier cas la distributivité dans D signifie simplement que pour *toute U-famille* $\{(F(\alpha, \beta))_{\beta \in I(\alpha)}\}_{\alpha \in J}$ (J discrète) de systèmes inductifs le morphisme évident

$$(2) \qquad \varinjlim_{(\beta(\alpha)) \in \prod_{\alpha \in J} I(\alpha)} \prod_{\alpha \in J} F(\alpha, \beta(\alpha)) \to \prod_{\alpha \in J} \varinjlim_{\beta \in I(\alpha)} F(\alpha, \beta)$$

est un isomorphisme.

On vérifie tout de suite que ces deux conditions sont vérifiées dans la catégorie *U-Ens*. Ce résultat se généralise immédiatement aux catégories D de la forme $\hat{C} = Hom\,(C^0, U\text{-}Ens)$, où C est une catégorie appartenant à U, car dans $\hat{C}$ les U-limites inductives et projectives sont représentables et, de plus, ils se calculent « argument par argument » i. e. dans *U-Ens* ([2]). Nous voulons généraliser ces résultats de distributivité aux catégories D qui sont des catégories des faisceaux pour une topologie ([2]) sur C. Donnons d'abord des résultats concernant la condition B.

Théorème 1. — *Soient U un univers et* (C, J) *un site* ([2]) *appartenant à U avec une topologie moins fine que la topologie canonique. Notons* $\tilde{C}$ (resp. $\hat{C}$) *la catégorie des faisceaux* (resp. des préfaisceaux) *de U-ensembles sur* (C, J), $i : \tilde{C} \to \hat{C}$ *le foncteur d'inclusion,* $a : \hat{C} \to \tilde{C}$ *un foncteur adjoint à gauche* (faisceau associé) *de* i *tel que* $ia = \mathrm{LL}$, *où* $\mathrm{L} : \hat{C} \to \hat{C}$ *est le foncteur « préfaisceau séparé associé »* ([2]). *Les conditions suivantes sur* (C, J) *sont équivalentes :*

(i) *Dans* $\tilde{C}$ *les U-produits sont distributifs par rapport aux U-limites inductives* (i. e. $\tilde{C}$ vérifie la condition B);

(ii) *Dans* $\tilde{C}$ *chaque U-produit d'épimorphismes est encore un épimorphisme, et de plus les U-produits sont distributifs par rapport aux U-sommes;*

(iii) *Le foncteur* $a : \hat{C} \to \tilde{C}$ *commute aux U-limites projectives;*

(iii)′ [resp. (iii)″] *Même assertion pour* L (resp. $\mathrm{LL} = ia$) : $\hat{C} \to \hat{C}$;

(iv) *Le foncteur* $a : \hat{C} \to \tilde{C}$ *admet un adjoint à gauche* $g : \tilde{C} \to \hat{C}$;

(iv)′ [resp. (iv)″] *Même assertion pour* L (resp. $\mathrm{LL} = ia$) : $\hat{C} \to \hat{C}$;

(v) *Chaque* $\mathrm{V} \in \mathrm{Ob}\,(C)$ *admet un crible couvrant minimal* R_V (i. e. un *raffinement* maximal).

(Il revient au même de dire que *chaque* intersection de cribles couvrants de V est encore un crible couvrant.)

Remarque 1. — Notons que la condition (v) est indépendante de l'univers U. Il en résulte que si le site (C, J) vérifie l'une des conditions du théorème 1 pour un univers V tel que (C, J) $\in V$, alors ce site vérifie toutes ces conditions pour tout univers U auquel il appartient [$\tilde{C}$ ($\hat{C}$) dénote alors les (pré)faisceaux de V- ou de U-ensembles selon le cas].

Remarque 2. — Comme a commute toujours aux limites projectives finies, il est clair que (iii) signifie simplement que a commute aux U-produits.

Début de la démonstration du théorème 1. — Nous donnons ici quelques implications faciles qui sont valables sans aucune restriction sur la topologie du site. Il est clair que (i) $\Rightarrow$ (ii) car, d'une part (i) implique bien que les U-produits sont distributifs par rapport aux U-sommes, ces dernières étant des cas particuliers des U-limites inductives. D'autre part, (i) entraîne aussi la première assertion de (ii), car $\tilde{C}$ est un topos et un épimorphisme y est donc un épimorphisme effectif universel [2]. Il en résulte que si $\{ X_\alpha \to Y_\alpha \}_{\alpha \in J}$ est une famille d'épimorphismes dans $\tilde{C}$, alors on a des isomorphismes pour tout α

$$\varinjlim \left(X_\alpha \Pi_{Y_\alpha} X_\alpha \overset{p_{0\alpha}}{\underset{p_{1\alpha}}{\rightrightarrows}} X_\alpha \right) \xrightarrow{\sim} Y_\alpha,$$

d'où, par produit, un isomorphisme

$$(3) \qquad \prod_{\alpha \in J} \varinjlim \left(X_\alpha \Pi_{Y_\alpha} X_\alpha \overset{p_{0\alpha}}{\underset{p_{1\alpha}}{\rightrightarrows}} X_\alpha \right) \xrightarrow{\sim} \prod_{\alpha \in J} Y_\alpha.$$

En vertu de (i) on peut appliquer la formule de distributivité (2) au premier membre de (3), et nous obtenons donc un isomorphisme

$$(4) \qquad \varinjlim_{(\beta(\alpha)) \in \prod_{\alpha \in J} D} \prod_\alpha Z(\alpha, \beta(\alpha)) \xrightarrow{\sim} \prod_{\alpha \in J} Y_\alpha$$

où D est la catégorie $0 \rightrightarrows 1$ et où $Z(\alpha, \beta(\alpha))$ est égal à $X_\alpha \Pi_{Y_\alpha} X_\alpha$ si $\beta(\alpha) = 0$ et égal à X_α si $\beta(\alpha) = 1$. Mais on voit alors facilement que ΠY_α s'identifie *aussi* à la limite inductive du système inductif

$$\prod_\alpha (X_\alpha \Pi_{Y_\alpha} X_\alpha) \rightrightarrows \prod_\alpha X_\alpha.$$

obtenu par restriction du système inductif du premier membre de (4). Il en résulte bien que $\Pi X_\alpha \to \Pi Y_\alpha$ est un épimorphisme. Montrons maintenant que les conditions (iii) à (v) sont équivalentes et commençons par l'implication (iii) $\Rightarrow$ (v). Soit $J(V) \in U$ l'ensemble des cribles couvrants de V. Ces cribles forment un système projectif par inclusion, et nous avons donc un système projectif de monomorphismes dans $\hat{C} : \{ R \to h_V \}$. Un passage à la limite donne un monomorphisme $\varprojlim R = \bigcap_{R \in J(V)} R \to h_V$. Appliquons maintenant le foncteur a à ce morphisme et utilisons (iii) ainsi que le fait que $a(R) \xrightarrow{\sim} ah_V$. Nous obtenons

$$a\left(\bigcap R \right) \xrightarrow{\sim} \varprojlim a(R) \xrightarrow{\sim} ah_V,$$

ce qui démontre que $\bigcap$ R est encore un crible couvrant de V, de sorte que (v) est bien vérifié avec $R_V = \bigcap_{R \in J(V)} R$. De plus, il est clair que R_V dépend fonctoriellement de V. Pour voir que (v) ⇒ (iv)′ on observe que, par définition de L, nous avons

(5) $$\mathrm{Hom}_{\hat{C}}(h_V, \mathrm{LF}) \rightleftarrows \varinjlim_{R \in J(V)} \mathrm{Hom}_{\hat{C}}(R, F).$$

Or, par hypothèse, J(V) admet un élément minimal R_V et la limite dans (5) s'identifie donc à $\mathrm{Hom}_{\hat{C}}(R_V, F)$, d'où la formule

(6) $$\mathrm{Hom}_{\hat{C}}(h_V, \mathrm{LF}) \rightleftarrows \mathrm{Hom}_{\hat{C}}(R_V, F).$$

Comme chaque objet de $\hat{C}$ est limite inductive d'objets représentables, on peut définir un foncteur $R : \hat{C} \to \hat{C}$ par $RG = \varinjlim_{C/G} R_{\text{source}}$ et la formule (6) donne, par passage à la limite,

$$\mathrm{Hom}_{\hat{C}}(G, \mathrm{LF}) \rightleftarrows \mathrm{Hom}_{\hat{C}}(RG, F),$$

ce qui montre bien que L admet un adjoint à gauche R [(iv′)]. Cette assertion implique alors automatiquement (iv)″, (iv), (iii), (iii)′ et (iii)″ : En effet, pour (iv)″ [resp. iv)], on vérifie que RR (resp. $g = RRi$) est un adjoint à gauche de LL (resp. de a). Les conditions (iii) à (iii)″ sont tous des conséquences des conditions (iv) à (iv)″ (un foncteur qui admet un adjoint à gauche commute aux limites projectives). De plus, (iii)′ ⇒ (iii)″ ⇒ (iii) de sorte que les conditions (iii) à (v) sont bien équivalentes. D'autre part, (iii) ⇒ (i). La condition (iii) implique en effet même que chaque relation de distributivité valable dans *U-Ens* reste valable dans $\tilde{C}$. Pour finir la démonstration du théorème 1, il suffira maintenant de montrer par exemple que (ii) ⇒ (v) et ceci résultera de deux théorèmes plus précis de la Note suivante, où l'on utilisera effectivement l'hypothèse sur la topologie de (C, J).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) *Cf.* P. Gabriel, *Thèse*, Paris, 1961, chap. I, 1; *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, fasc. 3, 1962.

(2) Nous utilisons ici librement les notions et les résultats sur les catégories, sites, topos, faisceaux, etc. qui sont contenus dans *Séminaire* M. Artin-A. Grothendieck, I.H.E.S., 1963-1964, exposés I-III (de J.-L. Verdier).

(3) A. Grothendieck, *Séminaire*, I.H.E.S., 1960-1961, exposé VI.

(4) On pourrait aussi étudier la distributivité par rapport aux pseudo-foncteurs $J^0 \to$ (Cat) Dans ce cas, la catégorie fibrée $\mathcal{F}$(I) n'est plus scindée en général et pour définir les deux membres de (1) il faut utiliser les sections cartésiennes (3) de $\mathcal{F}$(I) sur J.

(*Université de Lund, Suède.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires.* Note (*) de M. **Silviu Guiașu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Obtention d'un théorème sur la répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires, qui contient comme cas particulier le théorème de l'auteur (7) et qui, d'autre part, dans le cas particulier des suites de sommes aléatoires de variables aléatoires indépendantes, identiquement distribuées, convenablement normées, donne le théorème énoncé par A. Rényi (4) et démontré par J. Mogyoródi (5) et indépendamment par J. R. Blum, D. L. Hanson et J. I. Rosenblatt (6).

Nous notons par : $\mathcal{L}^2(\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P})$, l'ensemble des variables aléatoires de carré intégrable définies sur le champ de probabilité $\{\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P}\}$; (S, K), l'ensemble des familles de variables aléatoires indépendantes dans le sens de Steinhaus-Kac; M_1, M_2, les moments du premier ordre et du deuxième ordre; $\mathrm{P}_\mathrm{B}(\mathrm{A})$, la probabilité de l'événement $\mathrm{A}\in\mathrm{K}$ conditionnée par l'événement $\mathrm{B}\in\mathcal{K}(\mathrm{P(B)}>0)$; $[q]$, la partie entière du nombre q; $\xrightarrow{\mathrm{P}}$, la convergence en probabilité (1).

Soit $\lambda(>0)$, une variable aléatoire quelconque définie sur $\{\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P}\}$. Soit aussi $\{\nu_m,\ 1\leqq m<\infty\}$ une suite de variables aléatoires sur $\{\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P}\}$, avec les propriétés

$$\nu_m:\ 0<a_{1,m}<a_{2,m}<\ldots<a_{k,m}<a_{k+1,m}<\ldots\qquad(1\leqq m<\infty),\tag{1}$$

$$|\lambda-\nu_m|<c_m\qquad(1\leqq m<\infty),\tag{2}$$

où $(c_m)_{1\leqq m<\infty}$ est une suite de nombres positifs qui satisfait à la condition $c_m.m\searrow 0$ quand $m\to\infty$. Soit maintenant les événements

$$\mathrm{A}_{k,m}=\{\nu_m=a_{k,m}\}\qquad(1\leqq k<\infty,\ 1\leqq m<\infty).$$

Théorème 1. — *Soit $\{\mathrm{Y}_n,\ 1\leqq n<\infty\}$ une suite de variables aléatoires définies sur $\{\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P}\}$ et $\{\mathrm{N}_n,\ 1\leqq n<\infty\}$ une suite de variables aléatoires, avec des valeurs entières positives, définies aussi sur $\{\mathrm{E}, \mathcal{K}, \mathrm{P}\}$. Soit $(w_n)_{1\leqq n<\infty}$ une suite de nombres positifs, $(n_r)_{1\leqq r<\infty}$ une suite croissante de nombres entiers positifs qui tendent vers l'infini, θ un nombre réel et $\mathcal{F}(a)$ une fonction de distribution. Si nous avons les conditions suivantes :*

$$\frac{\mathrm{N}_r}{n_r}\xrightarrow[r\to\infty]{\mathrm{P}}\lambda.\tag{c_1}$$

(c_2) *Pour tous les points de continuité de $\mathcal{F}(a)$*

$$\lim_{n\to\infty}\mathrm{P}_{\mathrm{A}_{k,m}}(\{\mathrm{Y}_n-\theta<aw_n\})=\mathcal{F}(a)$$

pour toutes les valeurs $k(1\leqq k<\infty)$ et $m(1\leqq m<\infty)$ pour lesquelles $\mathrm{P}(\mathrm{A}_{k,m})>0$.

(c_3) *Pour chaque* $\varepsilon > 0$,

$$\lim_{m\to\infty} \limsup_{n} P\left(\bigcap_{k=1}^{\infty} \left(\left\{ \max_{(a_{k,m}-2c_m)n<i<(a_{k,m}+2c_m)n} |Y_i - Y_{[na_{k,m}]}| > \varepsilon w_{[na_{k,m}]} \right\} \cap A_{k,m} \right) \right) = 0.$$

(c_4) *Pour chaque* $\varepsilon > 0$,

$$\lim_{m\to\infty} \limsup_{r} P\left(\left\{ \left| \frac{w_{[n_r \nu_m]}}{w_{[n_r \lambda]}} - 1 \right| > \varepsilon \right\} \right) = 0,$$

alors, pour tous les points de continuité de $\mathcal{F}(a)$, *nous aurons*

$$\lim_{r\to\infty} P(\{ Y_{N_r} - \theta < a w_{[n_r \lambda]} \}) = \mathcal{F}(a).$$

Si au lieu de (c_4) *nous avons la condition*

(c'_4) *Pour chaque* $\varepsilon > 0$,

$$\lim_{m\to\infty} \limsup_{r} P\left(\left\{ \left| \frac{w_{[n_r \nu_m]}}{w_{N_r}} - 1 \right| > \varepsilon \right\} \right) = 0,$$

alors, pour tous les points de continuité de $\mathcal{F}(a)$, *nous aurons*

$$\lim_{r\to\infty} P(\{ Y_{N_r} - \theta < a w_{N_r} \}) = \mathcal{F}(a).$$

Remarque 1. — Si $\lambda \equiv 1$ et $\nu_m \equiv 1$ $(1 \leqq m < \infty)$, la première partie du théorème 1 devient le théorème classique de F. J. Anscombe [2].

Remarque 2. — Si λ est une variable aléatoire positive sur $\{E, \mathcal{K}, P\}$ avec les valeurs discrètes : $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$ et $\nu_m \equiv \lambda (1 \leqq m < \infty)$ alors, le théorème 1 devient le théorème qui a été donné en [7].

Cas particulier 1. — Soit maintenant une suite de variables aléatoires $\{x_j, 1 \leqq j < \infty\}$ vérifiant les conditions suivantes :

(3) $\{x_j, 1 \leqq \infty\} \subset \mathcal{L}^2(E, \mathcal{K}, P)$; $\{x_j, 1 \leqq j < \infty\} \in (SK)$,

(4) $M_1(x_j) = 0 \quad (1 \leqq j < \infty)$,

(5) $P(\{x_j < a\}) = F(a); \quad M_2(x_j) = 1 \quad (1 \leqq j < \infty)$.

Nous considérons dans le théorème 1 les particularisations suivantes :

(6) $Y_n = x_1 + x_2 + \ldots + x_n \quad (1 \leqq n < \infty)$,

(7) $w_n = \sqrt{M_2(x_1) + \ldots + M_2(x_n)} \quad (1 \leqq n < \infty)$,

(8) $n_r \equiv r \quad (1 \leqq r < \infty)$,

(9) $\theta = 0$,

(10) $\mathcal{F}(a) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{a} e^{-\frac{u^2}{2}} du.$

Alors, les conditions (c_2), (c_3), (c_4), (c'_4) sont satisfaites et d'après le théorème 1 nous avons :

THÉORÈME 2. — *Si nous avons la suite de variables aléatoires* $\{x_j, 1 \leqq j < \infty\}$, *vérifiant les conditions* (3), (4), (5) *et si* $\{N_n, 1 \leqq n < \infty\}$ *est une suite*

de variables aléatoires avec des valeurs entières positives, de telle sorte que

$$\frac{N_n}{n} \xrightarrow[n\to\infty]{P} \lambda,$$

où λ est une variable aléatoire positive quelconque, alors

$$\lim_{n\to\infty} P\left(\left\{\frac{x_1+x_2+\ldots+x_{N_n}}{\sqrt{N_n}}<a\right\}\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{a} e^{-\frac{u^2}{2}}\,du.$$

Remarque 3. — Le théorème 2 a été donné par F. J. Anscombe pour $\lambda\equiv 1$ (2), et par A. Rényi pour $\lambda\equiv c$ ($c>0$ constant) (3) et pour λ variable aléatoire positive avec des valeurs discrètes (5). Pour λ, variable aléatoire positive quelconque, le théorème 2 a été énoncé par A. Rényi (4) et a été démontré par J. Mogyorodi (5) et indépendamment par J. R. Blum, D. L. Hanson et J. I. Rosenblatt (9).

Cas particulier 2. — Soit maintenant une suite de variables aléatoires $\{x_j,\ 1\leqq j<\infty\}$ vérifiant les conditions (3), (4), et soit les particularisations (6) à (9). Soit aussi λ une variable aléatoire positive quelconque, $\{\nu_n,\ 1\leqq n<\infty\}$ une suite de variables aléatoires satisfaisant (1), (2), $\{N_n,\ 1\leqq n<\infty\}$ une suite de variables aléatoires avec des valeurs entières positives et $\mathcal{F}(a)$ une fonction de distribution.

Théorème 3. — *Si nous avons les conditions suivantes :*

(c'_1)
$$\frac{N_n}{n} \xrightarrow[n\to\infty]{P} \lambda.$$

(c'_2) *Pour tous les points de continuité de $\mathcal{F}(a)$,*

$$\lim_{n\to\infty} P(\{Y_n<a\varpi_n\})=\mathcal{F}(a).$$

(c'_3)
$$\lim_{n\to\infty}\left|\frac{\varpi_{[na_{k,m}]}}{\varpi_{[(a_{k,m}\pm 2c_m)n]}}-1\right|\leqq o(m)$$

pour chaque k ($k'_{0,m}<k\leqq k''_{0,m}$), où $o(m)$ est une fonction positive quelconque de telle sorte que $\lim_{m\to\infty} o(m)=0$, et $k'_{0,m}$, $k''_{0,m}$ ($1\leqq m<\infty$) sont les nombres entiers pour lesquels

$$a_{k'_{0,m},m}<f_m,\qquad a_{k'_{0,m}+1,m}\geqq f_m;\qquad a_{k''_{0,m},m}<g_m\qquad a_{k''_{0,m}+1,m}\geqq g_m\qquad (1\leqq m<\infty),$$

où $(f_m)_{1\leqq m<\infty}$ et $(g_m)_{1\leqq m<\infty}$ sont deux suites de nombres positifs de telle sorte que $f_m\searrow 0$, $g_m\nearrow\infty$ et $2c_m<f_m<g_m$.

Alors, pour tous les points de continuité de $\mathcal{F}(a)$ nous avons

$$\lim_{n\to\infty} P(\{Y_{N_n}<a\varpi_{N_n}\})=\mathcal{F}(a).$$

Remarque 4. — Pour $\lambda\equiv 1$ et $\nu_m\equiv 1$ ($1\leqq m<\infty$), une condition de type (c'_3) a été donnée par J. Mogyoródi (5), et par l'auteur (8) quand λ est une variable aléatoire positive avec des valeurs discrètes et $\nu_m\equiv\lambda$ ($1\leqq m<\infty$).

Les démonstrations seront données en (11).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(1) M. Fréchet, *Recherches théoriques modernes sur le calcul des probabilités*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

(2) F. J. Anscombe, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 48, 1952, p. 600-607.

(3) A. Rényi, *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1957, p. 193-199.

(4) A. Rényi, *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 11, 1960, p. 97-102.

(5) J. Mogyoródi, *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sc.*, 6, 1961, p. 365-371.

(6) J. Mogyoródi, *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sc.*, 7, 1962, p. 409-424.

(7) S. Guiaşu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3813.

(8) S. Guiaşu, *Atti Acad. Naz. Lincei*, 34, 1963, p. 504-510.

(9) J. R. Blum, D. L. Hanson et J. I. Rosenblatt, *Zeit. Wahrscheinlichkeitsth.*, 1, 1963, p. 389-393.

(10) O. Onicescu, *Nombres et systèmes aléatoires*, Paris, Bucarest, 1964.

(11) S. Guiaşu, *Rev. Roumaine Math. pures et appl.*, Bucarest, 10, 1965.

(Institut de Mathématiques,
47, rue M. Eminescu, Bucarest, Roumanie.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Prolongement par continuité d'une fonction uniformément continue sur l'ensemble dyadique $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ et construction de fonctions aléatoires de deux variables presque sûrement continues.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Construction d'une base monotone [(1), p. 67] de l'espace de Banach C [o, 1] × [o, 1]; équivalence de la convergence uniforme de sommes définies à partir de cette base et de la continuité uniforme d'une fonction sur l'ensemble dyadique $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$; conditions suffisantes de continuité uniforme.

1. Nous utilisons les notations de (2), p. 7-8 et (3), p. 142-144, en les complétant comme suit : aux points dyadiques t_n $(n \geq 1)$, nous adjoignons les points $t_{-1} = 0$ et $t_0 = 1$; l'ensemble des points t_n $(n \geq -1)$ constitue *l'ensemble dyadique* $\mathcal{D}$; aux fonctions triangulaires $e_n(t)$ $(n \geq 1)$ nous adjoignons les fonctions $e_{-1}(t) = 1 - t$ et $e_0(t) = t$.

L'ensemble dyadique de $[0, 1]\times[0, 1]$ sera défini par $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$, les rectangles $J_{m,n}$ par $J_{m,n} = J_m \times J_n$; l'ensemble des rectangles $J_{m,n}$ pour $m \in N_q$ et $n \in N_{q'}$ définit une partition de $[0, 1[\times[0, 1[$. Nous définissons la suite de fonctions $e_{m,n}(t, s)$ par

$$e_{m,n}(t, s) = e_m(t)\, e_n(s) \qquad (m \text{ et } n \geq -1).$$

2. Théorème 2.1. — 1° *A toute fonction $x(t, s)$ définie sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ correspond biunivoquement la suite $\{\eta_{m,n}\}$ telle que :*

$$(2.1.1) \qquad x(t, s) = \sum_{m=-1}^{+\infty} \sum_{n=-1}^{+\infty} \eta_{m,n}\, e_{m,n}(t, s) \qquad (t, s) \in \mathcal{D}\times\mathcal{D}.$$

2° *La fonction $x(t, s) \in C\,[0, 1]\times[0, 1]$ si et seulement si*

$$(2.1.2) \qquad \lim_{m \text{ et } n \to +\infty} \| x - x_{m,n} \| = 0,$$

(où $\|x\|$ désigne la norme de la convergence uniforme sur $[0, 1]\times[0, 1]$ et $x_{m,n}$ est définie par :

$$(2.1.3) \qquad x_{m,n}(t, s) = \sum_{i=-1}^{m} \sum_{j=-1}^{n} \eta_{i,j}\, e_{i,j}(t, s).)$$

3° *$\|x_{m,n}\|$ croît avec les entiers m et n.*

La preuve de ce théorème résulte de la continuité uniforme de $x(t, s)$ sur $[0, 1]\times[0, 1]$ et des lemmes suivants :

Lemme 2.2. — *$x_{m,n}(t, s)$ est représentée par des portions de paraboloïdes équilatères sur les rectangles $J_{i,k}$ qui constituent la partition de $[0, 1[\times[0, 1[$ correspondant à m et n. Sur chacun des rectangles $J_{i,k}$, $x_{m,n}(t, s)$ est combinaison linéaire convexe des valeurs de $x_{m,n}$ aux quatre sommets de $J_{i,k}$.*

LEMME 2.3. — 1° *Pour* $-1 \leqq i \leqq m$, $-1 \leqq j \leqq n$, h *et* $k \geqq 0$:

$$x_{m+h,n+k}(t_i, t_j) = x_{m,n}(t_i, t_j)$$

2° $\| x_{m,n} \| = \sup_{i,j} | x_{m,n}(t_i, t_j) | \qquad (-1 \leqq i \leqq m, -1 \leqq j \leqq n)$;

3° $\| x_{m,n} \|$ *croît avec les indices* m *et* n.

LEMME 2.4. — 1° *Soit* $x(t, s)$ *donnée par* (2.1.1); *alors* $x(t, s)$ *est définie pour* $(t, s) \in \mathcal{D} \times \mathcal{D}$ *et l'on a*

$$(2.4.1) \qquad x(t_m, t_n) = x_{m,n}(t_m, t_n) = x_{m+h,n+k}(t_m, t_n).$$

2° *Réciproquement, à toute fonction* $x(t, s)$ *définie sur* $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$, *correspond par* (2.4.1) *une seule suite* $\{\eta_{m,n}\}$ *telle que :*

$$(2.4.2) \qquad \eta_{i,j} = x(t_i, t_j) \quad \text{si } i \text{ et } j = -1 \text{ ou } 0,$$

(2.4.3) *pour* $m \geqq 1$, $m = 2^{q-1} + p$ *et* $j = -1$ ou 0 :

$$\eta_{m,j} = x(t_m, t_j) - \frac{1}{2}\left[x\left(\frac{p}{2^{q-1}}, t_j\right) + x\left(\frac{p+1}{2^{q-1}}, t_j\right)\right],$$

$$\eta_{j,m} = x(t_j, t_m) - \frac{1}{2}\left[x\left(t_j, \frac{p}{2^{q-1}}\right) + x\left(t_j, \frac{p+1}{2^{q-1}}\right)\right];$$

(2.4.4) *pour* m *et* $n \geqq 1$, $m = 2^{q-1} + p$ *et* $n = 2^{q'-1} + p'$:

$$\eta_{m,n} = x(t_m, t_n) - \frac{1}{2}\left[x\left(t_m, \frac{p'}{2^{q'-1}}\right) + x\left(t_m, \frac{p'+1}{2^{q'-1}}\right) + x\left(\frac{p}{2^{q-1}}, t_n\right) + x\left(\frac{p+1}{2^{q-1}}, t_n\right)\right]$$
$$+ \frac{1}{4}\left[x\left(\frac{p}{2^{q-1}}, \frac{p'}{2^{q'-1}}\right) + x\left(\frac{p+1}{2^{q-1}}, \frac{p'}{2^{q'-1}}\right) + x\left(\frac{p}{2^{q-1}}, \frac{p'+1}{2^{q'-1}}\right) + x\left(\frac{p+1}{2^{q-1}}, \frac{p'+1}{2^{q'-1}}\right)\right].$$

Le théorème 2.1 peut être énoncé sous la forme plus simple suivante :

THÉORÈME 2.5. — 1° *Une fonction* $x(t, s)$ *définie sur* $[0, 1] \times [0, 1]$ *est continue si et seulement si :*

$$\lim_{n \to +\infty} \| x - x_{n,n} \| = 0.$$

2° *De plus,* $\| x_{n,n} \|$ *croît avec l'indice* n.

3. Soit $y_q(t, s) = x_{2^{q}-1, 2^{q}-1}(t, s)$; nous introduisons les notations suivantes :

$$B_{q,h} = \| y_{q+h} - y_q \|;$$

$$A_{q,h} = \sup_{p,p',l,l'} \left| x\left(\frac{p}{2^q} + \frac{l}{2^{q+h}}, \frac{p'}{2^q} + \frac{l'}{2^{q+h}}\right) - x\left(\frac{p}{2^q}, \frac{p'}{2^q}\right) \right|,$$

où p, p', l et l' sont des entiers tels que :

$$0 \leqq p \text{ et } p' \leqq 2^q; \qquad 0 \leqq l \text{ et } l' \leqq 2^h.$$

($A_{q,h}$ est donc supremum d'un nombre de termes compris entre 2^{2q+2h} et $2^{2q+2h+4}$.) Nous désignerons désormais par $\{q_k\}$ une suite strictement croissante d'entiers positifs; soit alors :

$$B'_{q_0} = \| y_{q_0} \|; \qquad A'_{q_0} = \sup_{p,p'} \left| x\left(\frac{p}{2^{q_0}}, \frac{p'}{2^{q_0}}\right) \right| \qquad (0 \leqq p \text{ et } p' \leqq 2^{q_0}),$$

$$B'_{q_k} = \| y_{q_k} - y_{q_{k-1}} \|; \qquad A'_{q_k} = \sup_{p,p',l,l'} \left| x\left(\frac{p}{2^{q_{k-1}}} + \frac{l}{2^{q_k}}, \frac{p'}{2^{q_{k-1}}} + \frac{l'}{2^{q_k}}\right) - x\left(\frac{p}{2^{q_{k-1}}}, \frac{p'}{2^{q_{k-1}}}\right) \right|,$$

où $k \geq 1$; $0 \leq p$ et $p' \leq 2^{q_{k-1}}$; $0 \leq l$ et $l' \leq 2^{q_k - q_{k-1}}$; une démonstration analogue à celle de [(2), p. 13-17] mène aux lemmes suivants :

LEMME 3.1.

$$B_{q,h} \leq 2 A_{q,h} \quad \text{et} \quad B'_{q_k} \leq A'_{q_k}.$$

LEMME 3.2.

$$A'_{q_0} = B'_{q_0}; \qquad A'_{q_k} \leq B'_{q_k} + 4 \sum_{j=0}^{k-1} 2^{q_j - q_{k-1}} B'_{q_j}.$$

LEMME 3.3.

$$\lim_{q \text{ et } h \to +\infty} A_{q,h} = 0 \iff \lim_{q \text{ et } h \to +\infty} B_{q,h} = 0.$$

LEMME 3.4.

$$\sum_{k=0}^{+\infty} A'_{q_k} < +\infty \iff \sum_{k=0}^{+\infty} B'_{q_k} < +\infty.$$

4. Soit alors $x(t, s)$ une fonction définie sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$ et $x_{m,n}(t, s)$ la suite de fonctions définie par (2.1.3). La quantité $\| x_{n,n} \|$ croissant avec l'indice n, il est possible de transposer les résultats obtenus dans [(2), p. 4-5, 12-13 et 19-21] de la manière suivante :

THÉORÈME 4.1. — *La suite $x_{m,n}$ converge uniformément vers $x(t, s)$ si et seulement si :*

$$(4.1.1) \qquad \lim_{q \text{ et } h \to +\infty} B_{q,h} = 0$$

ou équivalemment s'il existe une suite $\{q_k\}$ telle que :

$$(4.1.2) \qquad \sum_{k=0}^{+\infty} B'_{q_k} < +\infty \Rightarrow \| x \| \leq \sum_{k=0}^{+\infty} B'_{q_k}.$$

THÉORÈME 4.2. — *Soit $x(t, s)$ une fonction définie sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$; la condition (4.1.1) de convergence uniforme de $x_{m,n}(t, s)$ équivaut à la condition de continuité uniforme sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$:*

$$(4.2.1) \qquad \lim_{q \text{ et } h \to +\infty} A_{q,h} = 0.$$

La limite de $x_{m,n}(t, s)$ réalise dans ce cas le prolongement par continuité à $[0, 1] \times [0, 1]$ de la fonction $x(t, s)$ uniformément continue sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$.

THÉORÈME 4.3. — *Soit $x(t, s)$ une fonction définie sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$.*

1° *Si $x(t, s)$ est uniformément continue sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$, alors il existe une suite $\{q_k\}$ telle que :*

$$(4.3.1) \qquad \sum_{k=0}^{+\infty} A'_{q_k} < +\infty \quad \left(\text{ou équivalemment} \sum_{k=0}^{+\infty} B'_{q_k} < +\infty \right).$$

2° *Réciproquement, si cette condition est vérifiée, alors* $x(t, s)$ *est uniformément continue sur* $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$; *son extension continue à* $[0, 1]\times[0, 1]$ *est telle que :*

(4.3.2) $$\| x \| \leq \sum_{k=0}^{+\infty} B'_{q_k} \leq 2 \sum_{k=0}^{\infty} A'_{q_k}.$$

Les résultats qui précèdent s'étendent aux fonctions de n variables; la condition (4.3.1) sera utilisée pour l'étude de la continuité presque sûre des fonctions aléatoires.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) M. M. DAY, *Normed linear spaces*, Springer Verlag, Berlin, 1962.

(2) J. DELPORTE, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 1, n° 2, 1964, p. 1-105.

(3) J. KAMPÉ DE FÉRIET, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 97-163.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Programme de risque minimal en programmation linéaire stochastique*. Note (*) de M. **Bernard Bereanu**, présentée par M. Paul Lévy.

On introduit la notion de programme de risque minimal pour traiter le problème de décision qui se pose si les coefficients de la fonction économique sont aléatoires. On détermine le programme de risque minimal si les coefficients sont des fonctions linéaires d'une seule variable aléatoire dont la fonction de répartition est continue, mais autrement inconnue, ou s'ils sont des variables aléatoires indépendantes suivant des lois gaussiennes données.

1. Soit le modèle linéaire suivant :

$$\mathbf{Ax} \geq \mathbf{b}, \quad \mathbf{x} \geq \mathbf{o}, \tag{1}$$

$$\Phi(\mathbf{x}) = \mathbf{c}'\mathbf{x}, \tag{2}$$

où $\mathbf{A} = (a_{ij})$ est une matrice $m \times n (m < n)$ de rang m ; $\mathbf{x}$, $\mathbf{o}$, $\mathbf{c}$ sont des vecteurs $n \times 1$, $\mathbf{b}$ est $m \times 1$ et l'accent indique l'opération de transposition. Soit X, l'ensemble des solutions de (1) qu'on suppose régulier [1] et ne contenant pas l'origine.

Supposons qu'en (2), nous avons

$$\mathbf{c}(\omega) = \mathbf{c}_0 + \mathbf{c}_1 \tau_1(\omega) + \ldots + \mathbf{c}_r \tau_r(\omega) \tag{3}$$

où les $\mathbf{c}_i (0 \leq i \leq r)$ sont des vecteurs $n \times 1$ et $\boldsymbol{\tau}(\omega) = (\tau_1, \ldots, \tau_r)$ est un vecteur aléatoire borné, sur un champ d'événements (Ω, K). Soit

$$Q(\mathbf{x}, u) = P\{\omega \mid \mathbf{c}'(\omega)\mathbf{x} \leq u\}. \tag{4}$$

Nous dirons que $\overline{\mathbf{x}}(u)$ est un *programme de risque minimal au niveau u* du problème stochastique [(1), (2), (3)] si $\overline{\mathbf{x}}(u) \in X$ et

$$Q(\overline{\mathbf{x}}(u), u) = \max_{\mathbf{x} \in X} Q(\mathbf{x}, u). \tag{5}$$

Les hypothèses faites auparavant assurent l'existence de $\overline{\mathbf{x}}(u)$.

Une interprétation économique est la suivante : supposons que le vecteur $\mathbf{x}$ soit le plan de production d'une entreprise, que les dépenses afférentes à ce plan soient $\mathbf{c}'(\omega)\, x$ et que la condition $\mathbf{c}'(\omega)\mathbf{x} \leq u$ (u étant donné) soit imposée par un organisme supérieur [2]. Il paraît naturel, dans certains cas, de choisir, comme programme optimal, le *programme de risque minimal défini par la formule* (5).

On voit, de (4) et (5), que la détermination du *programme de risque minimal* conduit à résoudre un problème de programmation non linéaire. Si $r = 1$ on a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit*

$$\mathbf{c}(\omega) = \mathbf{c}_0 + \mathbf{c}_1 \tau_1(\omega), \tag{6}$$

la fonction de répartition de $\tau_1(\omega)$ étant continue. Le programme de risque minimal au niveau u du problème (1), (2) *et* (6) *est donné par le problème suivant de programmation non linéaire :*

(7) $$\max_{\mathbf{x}\in X} \frac{u - c_0\mathbf{x}'}{\mathbf{c}_1\mathbf{x}'}.$$

La démonstration est immédiate en remarquant que

$$\{\omega \mid \mathbf{c}'(\omega)\,\mathbf{x} \leqq u\} = \left\{\omega \mid \tau_1(\omega) \leqq \frac{u - \mathbf{c}_0\mathbf{x}'}{\mathbf{c}_1\mathbf{x}'}\right\}.$$

Il y a plusieurs algorithmes pour résoudre (7) [3].

2. Supposons maintenant que

(8) $$\Phi(\mathbf{x}) = x_1 t_1 + \ldots + x_n t_n$$

où les t_i sont des variables aléatoires normales indépendantes $N_i(m_i, \sigma_i)$ [7].

Théorème 2. — *Le programme de risque minimal au niveau u du problème* (1), (8), *est un programme optimal du problème de programmation non linéaire*

(9) $$\max_{\mathbf{x}\in X}\left[\left(u - \sum_{i=1}^{n} m_i x_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^2 x_i^2\right)^{-\frac{1}{2}}\right].$$

Si $m_i = 0\,(1 \leqq i \leqq n)$, le programme de risque minimal ne dépend pas de u et il est le programme optimal d'un problème de programmation quadratique [9].

On peut substituer au problème (9) un problème équivalent :

(10) $$\max_{\mathbf{y}\in Y}\psi(\mathbf{y}), \qquad \text{où} \quad \psi(\mathbf{y}) = \left(u - \sum_{i=1}^{n} p_i y_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} y_i^2\right)^{-\frac{1}{2}},$$

Y est l'ensemble des solutions d'un système semblable au (1) et $p_i \geqq 0$ $(1 \leqq i \leqq n)$.

On peut démontrer les lemmes suivants qui permettent de déterminer le programme de risque minimal dans le cas du théorème 2, en utilisant la méthode des directions possibles [10].

Lemme 1. — *Les maximums locaux de la fonction $\psi(\mathbf{y})$ sur l'ensemble Y sont situés sur la frontière de cet ensemble.*

Lemme 2. — *Si $\max_{\mathbf{y}\in Y}\left(u - \sum_{i=1}^{n} p_i y_i\right) = 0$, tout point situé dans l'hyperplan $\sum_{i=1}^{n} p_i y_i = u$ est un maximum absolu de $\psi(\mathbf{y})$.*

Lemme 3. — *Soit une face FI*[11] *du polyèdre convexe des solutions Y. La fonction $\psi(\mathbf{y})$ a, au plus un maximum local non nul sur cette face. Si un tel maximum existe, il n'y en a pas d'autre dans la fermeture de* FI.

Les démonstrations paraîtront dans *Analele Universităţii Bucureşti.*

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) Les restrictions sont dites régulières d'après A. Charnes et W. Cooper si l'ensemble des solutions est non vide et borné.

(2) Dans certains cas u sera la marge inférieure.

(3) *Voir* par exemple [(4), (5) et (6)].

(4) A. CHARNES et W. COOPER, *Naval Res. Logistics Quart.*, 9, nos 3-4, 1962, p. 181-186.

(5) B. MARTOS, *Publ. Math. Instit. Hung. Acad. Sci.*, 4, 1960, p. 383-406.

(6) E. MUNTEANU et F. RADO, *Stud. Cerc. Mat.*, Cluj, 11, 1960, p. 149-158.

(7) De telles situations sont rencontrées dans la planification en agriculture, *voir* (8).

(8) GH. MIHOC., *Rev. Statistică*, 12, 1959, p. 13-18.

(9) C'est le programme qui minimise la dispersion de la fonction économique.

(10) G. ZOUTENDIJK, *Methods of feasible directions*, Amsterdam, 1960.

(11) M. SIMMONARD, *Programmation linéaire*, Paris, 1962.

(*Université de Bucarest*).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'emploi de l'anémomètre à fil chaud comme clinomètre de précision.* Note (*) de M. **Jacques Delleur**, transmise par M. Henri Villat.

L'étude des transferts thermiques de l'anémomètre à fil chaud placé obliquement dans un écoulement, qui a fait l'objet d'une Note précédente [1], a été suivie d'une investigation de la sensibilité directionnelle du fil chaud dont nous présentons ici les résultats. Deux méthodes de mesure de la direction d'un écoulement sont données : l'une au moyen d'un fil simple, l'autre au moyen de fils croisés. La précision peut atteindre 0°, 05.

L'installation décrite dans une Note précédente [1] a été employée pour l'étude de la sensibilité directionnelle de l'anémomètre à fil chaud en montage à intensité constante. La courbe 1 de la figure 1 représente la variation de la chute de potentiel dans le fil chaud en fonction de l'angle α entre le fil et l'écoulement, croissant de — 40 à 240°. Le fil a une résistance à la température ambiante R_a de 3,4 Ω; il est parcouru par un courant de 57,95 mA et il est immergé dans un écoulement ayant une vitesse de 19 m/s et une intensité de turbulence de 0,2 %.

La sensibilité directionnelle du fil chaud peut être évaluée à partir de la formule (3) de la Note précédente [1] en supposant une longueur froide égale à zéro pour un calcul approché :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = I \frac{\partial R}{\partial \alpha} = -\frac{BU^{\frac{1}{2}}}{2I} \frac{\cos \alpha}{\sin^{\frac{1}{2}} \alpha} \frac{(R - R_a)^2}{R_a}.$$

Pour le fil décrit ci-dessus et avec la valeur de la constante B indiquée dans la Note précédente on obtient pour un angle $\alpha = 23°8'$ une sensibilité directionnelle de 1 mV/degré, à comparer à un résultat expérimental de 1,2 mV/degré. En mesurant la chute de potentiel dans un fil à 0,1 mV près il est donc possible de mesurer une variation de la direction d'un écoulement égale à 0°,1. On peut améliorer cette précision en utilisant le voisinage de la valeur $\alpha = 0$ car la sensibilité directionnelle du fil croît rapidement lorsqu'il tend à être parallèle à l'écoulement, ce qui avait également été remarqué par Simmons et Bailey [2]; on dispose alors d'une bonne coupure de la courbe $E = E(\alpha)$ par des parallèles à l'axe des α. La courbe 2 de la figure 1 reproduit avec plus de détail les mesures au voisinage de $\alpha = 0$. L'axe de symétrie de cette courbe coïncide à moins de 0°,05 près avec l'axe de l'écoulement. La direction de l'écoulement peut donc être connue avec grande précision en repérant l'axe de symétrie de la courbe de réponse du fil chaud déterminée dans les intervalles $-25° < \alpha < -10°$ et $10° < \alpha < 25°$.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier les écoulements secondaires dans une conduite trapézoïdale, en mesurant l'angle entre la ligne de vitesse maximale et la direction de l'écoulement en divers points de la

section. On repère l'origine des angles en déterminant l'axe de symétrie de la courbe de réponse du fil placé au point de la section où la vitesse est maximale; on élimine ainsi les effets dus à toute asymétrie ou imperfection

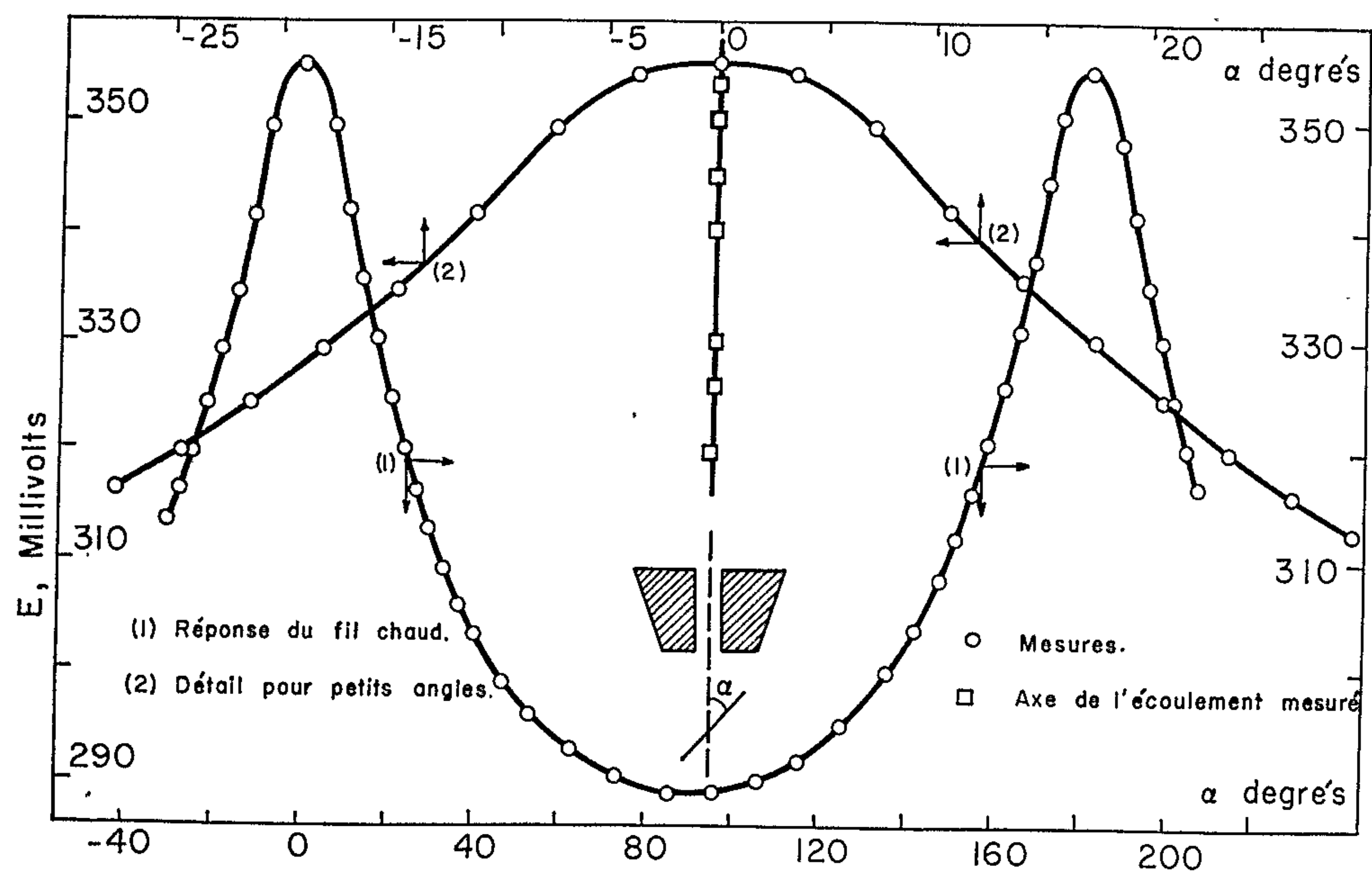


Fig. 1.

du fil et des gaines. Il a été possible de reproduire les mesures à 0°,025 près lorsque l'intensité de la turbulence atteint 10 %.

La sensibilité directionnelle de deux fils croisés, en montage à intensité constante, a été étudiée pour des fils appariés électriquement selon une

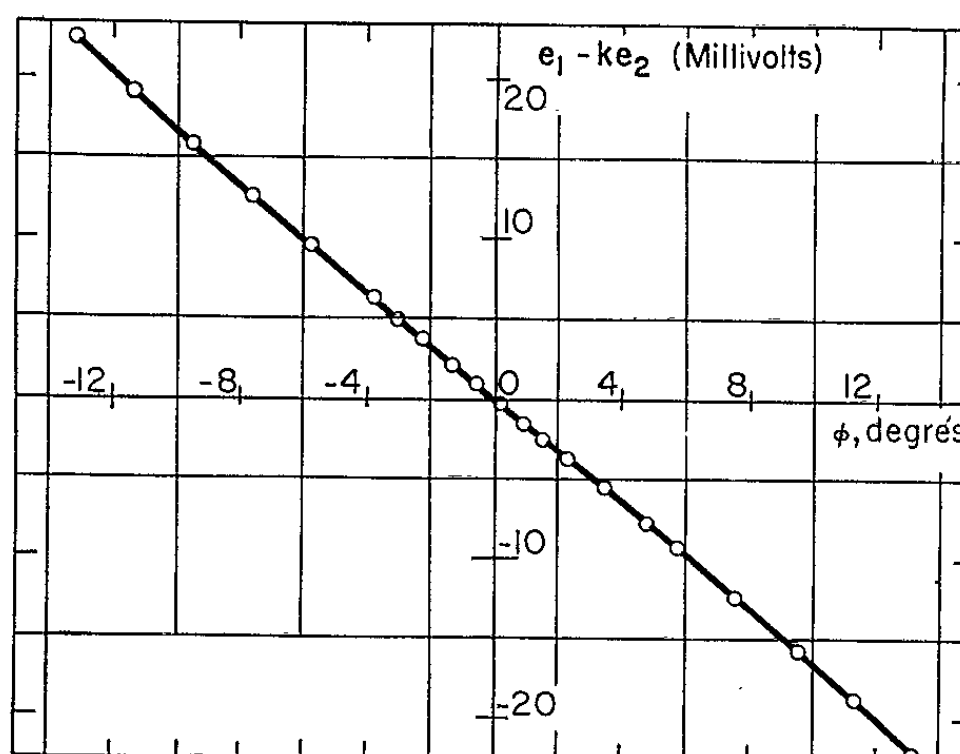


Fig. 2.

méthode développée par Mlle G. Comte-Bellot pour l'isolement des fluctuations transversales de vitesse ([3]). La réponse des fils appariés est insensible à de petits changements de l'amplitude de la vitesse et est sensible

seulement à des changements de direction de la vitesse. Ces propriétés sont avantageuses pour les mesures directionnelles dans les couches limites. La sensibilité directionnelle des fils croisés est approximativement le double de celle du fil simple, pour le même angle entre le fil et la direction de l'écoulement.

La figure 2 donne le résultat de quelques mesures effectuées avec deux fils semblables à ceux décrits ci-dessus et faisant un angle d'environ 90° entre eux, chaque fil faisait un angle d'environ 45° avec l'écoulement. Au moyen d'une courbe d'étalonnage telle que celle de la figure 2 on peut mesurer le changement de direction de l'écoulement entre deux points d'un champ de vitesse. Cette mesure peut se faire à environ 0°,05 près en mesurant la chute de potentiel au 0,1 mV près. Nous avons utilisé une variation de vitesse de 5 à 20 m/s pour vérifier l'insensibilité des fils croisés aux changements de vitesse. La restriction de « petit » changement d'amplitude n'est donc pas excessive.

Les deux méthodes ne présupposent aucune loi d'échange thermique particulière, le fil chaud étant simplement considéré comme un élément sensible aux variations de la vitesse en direction et en amplitude.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) J. Delleur, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 712.

(2) L. F. Simmons et A. Bailey, *Phil. Mag.*, 7e série, 3, n° 13, janvier 1927.

(3) G. Comte-Bellot, *Contribution à l'étude de la turbulence en conduite* (*Thèse* n° 315, Université de Grenoble, 1963).

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Vitesse de glissement d'un gaz parfait au contact d'une plaque plane infinie.* Note (*) de M. **Jean Darrozès**, présentée par M. Maurice Roy.

Une étude de la vitesse $v(x)$ au voisinage de la plaque dans une couche dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen λ, conduit à l'expression classique de la vitesse de glissement : $V_g = A\lambda(dv/dx)_{x=0}$, A étant un coefficient numérique dont le calcul fait l'objet de la présente Note.

1. Le problème envisagé est unidimensionnel et stationnaire dans un repère cartésien ($Oxyz$) lié à la plaque infinie, Ox étant la normale à la plaque. Un écoulement de gaz parfait se développe dans le demi-espace $x > 0$. Une schématisation classique de l'interaction du fluide avec la paroi, conduit, pour la vitesse de glissement à l'expression

$$V_g = A\lambda\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x=0}, \tag{1}$$

l'interaction en question s'effectuant grâce à un mécanisme de collision des molécules entre elles et avec la paroi dans une sous-couche de glissement dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen λ. Nous nous proposons de calculer le coefficient numérique A, dont la valeur ne peut être obtenue que par une étude locale de l'écoulement dans la sous-couche de glissement. La reflexion des molécules sur la paroi, est prise totalement diffuse, de sorte que la fonction de distribution des molécules émises par la plaque est maxwellienne :

$$f^{*}_{(0)} = n_0\left(\frac{\beta_0}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\beta_0 \vec{\xi}^2\right\}, \tag{2}$$

n_0 étant un coefficient ayant les dimensions d'un nombre de densité; $\beta_0 = m/2kT_0$ et $\vec{\xi}(\xi, \eta, \zeta)$ représentant la vitesse individuelle des molécules. Afin de faire apparaître les paramètres essentiels de l'étude, nous considérons dans la suite les grandeurs surlignées sans dimension :

$$n(x) = n_0\bar{n}(x); \quad v(x) = \beta_0^{-\frac{1}{2}}\bar{v}(x); \quad T(x) = T_0\bar{T}(x); \quad \vec{\xi} = \beta_0^{-\frac{1}{2}}\vec{c}; \quad x = \delta^{*}\bar{x},$$

δ^{*} étant l'épaisseur de déplacement de la couche limite.

2. Le problème global relève de la technique des développements asymptotiques proximaux et distaux. Nous procéderons suivant les puissances du petit paramètre $\varepsilon = \lambda/\delta^{*}$: rapport du libre parcours moyen (caractérisant l'épaisseur de la sous-couche de glissement) à l'épaisseur de la couche limite (caractérisant l'écoulement extérieur).

Dans cette couche extérieure, le développement distal peut être obtenu par la méthode d'itération différentielle de Chapman-Enskog :

(3)
Pour la vitesse dans la direction Oy :
$$\bar{\varphi}(\bar{x}) = \hat{\varphi}(\bar{x}, \varepsilon) = \hat{\varphi}_0(\bar{x}) + \varepsilon\hat{\varphi}_1(\bar{x}) + \ldots;$$
Pour le nombre-densité :
$$\bar{n}(\bar{x}) = \hat{n}(\bar{x}, \varepsilon) = \hat{n}_0(\bar{x}) + \varepsilon\hat{n}_1(\bar{x}) + \ldots;$$
Pour la température :
$$\bar{T}(\bar{x}) = \hat{T}(\bar{x}, \varepsilon) = \hat{T}_0(\bar{x}) + \varepsilon\hat{T}_1(\bar{x}) + \ldots.$$

Dans la sous-couche de glissement, on remplace l'équation de Boltzmann par le modèle de Krook qui s'écrit en quantités sans dimension

$$\frac{d\bar{f}}{d\bar{x}} = \frac{n_0\,\delta^\star\beta_0^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\,\frac{\bar{n}(\bar{x})}{c_x}\left[\bar{f}^\star(\bar{x}, \vec{c}) - \bar{f}(\bar{x}, \vec{c})\right],$$

$\bar{f}(\bar{x}, \vec{c})$ étant la fonction de distribution sans dimension, $\bar{f}^\star(\bar{x}, \vec{c})$ la distribution maxwellienne locale construite avec les valeurs macroscopiques $\bar{n}(\bar{x})$, $\bar{\varphi}(\bar{x})$, $\bar{T}(\bar{x})$ de l'écoulement; $\sigma/n_0\beta_0^{1/2}$ est le libre parcours moyen λ et nous poserons $\varepsilon = \lambda/\delta^\star$. Pour se placer à l'échelle de la sous-couche de glissement, le changement de variable $\bar{x} = \varepsilon\tilde{x}$ est effectué et le développement proximal est cherché sous la forme

$$(4)\quad \begin{cases} \bar{\varphi}(\varepsilon\tilde{x}) = \tilde{\varphi}(\tilde{x}, \varepsilon) = \varepsilon\tilde{\varphi}_1(\tilde{x}) + \ldots; \\ \bar{n}(\varepsilon\tilde{x}) = \tilde{n}(\tilde{x}, \varepsilon) = 1 + \varepsilon\tilde{n}_1(\tilde{x}) + \ldots; \\ \bar{T}(\varepsilon\tilde{x}) = \tilde{T}(\tilde{x}, \varepsilon) = 1 + \varepsilon\tilde{T}_1(\tilde{x}) + \ldots. \end{cases}$$

L'écoulement dans la couche de glissement est du type d'un écoulement de transition, et la seule simplification nous permettant des développements tels que (4) tient au fait que la structure microscopique du gaz s'écarte peu d'une structure maxwellienne, les glissements (1) étant $o(\varepsilon)$ [ce qui explique les termes $o(1)$ dans les développements proximaux (4)]. L'équation de Krook en variables proximales :

$$(5)\quad \frac{d\tilde{f}}{d\tilde{x}} = \frac{\tilde{n}(\tilde{x}, \varepsilon)}{c_x}\left[\tilde{f}^\star(\tilde{x}, \varepsilon, \vec{c}) - \tilde{f}(\tilde{x}, \varepsilon, \vec{c})\right]$$

se résoud suivant une technique classique [Willis ([1])] et donne entre autres pour $\tilde{\varphi}_1(\tilde{x})$:

$$(6)\quad \tilde{\varphi}_1(\tilde{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty d\tilde{x}'\int_0^\infty \tilde{\varphi}_1(\tilde{x}')\exp\left\{-c_x^2 - \frac{|\tilde{x}-\tilde{x}'|}{c_x}\right\}\frac{dc_x}{c_x} = \int_0^\infty K(|\tilde{x}-\tilde{x}'|)\,\tilde{\varphi}_1(\tilde{x}')\,d\tilde{x}'.$$

La condition de raccord entre (3) et (4) s'exprime, pour $\varphi(x)$, en identifiant les développements de $\hat{\varphi}(\bar{x}, \varepsilon)$ pour $\bar{x} \to 0$ et de $\tilde{\varphi}(\tilde{x}, \varepsilon)$ pour $\tilde{x} \to \infty$.

Nous sommes ainsi conduit à rechercher pour (6) des solutions se comportant linéairement à l'infini afin de raccorder les termes $o(\varepsilon)$.

3. Posons alors pour $\tilde{x} > 0$:

$$\tilde{r}_1(\tilde{x}) = M\tilde{x} + N + w(\tilde{x}), \qquad \text{avec} \quad w(\tilde{x}) \to 0 \quad \text{pour } \tilde{x} \to \infty.$$

En introduisant les fonctions

$$(7) \qquad \begin{cases} u^+(\tilde{x}) = Y(\tilde{x})\, w(\tilde{x}), \\ u^-(\tilde{x}) = Y(-\tilde{x}) \left[\int_0^\infty K(|\tilde{x} - \tilde{x}'|)\, w(\tilde{x}')\, d\tilde{x}' + h(\tilde{x}) \right], \end{cases}$$

où $h(\tilde{x}) = \int_0^\infty K(|\tilde{x} - \tilde{x}'|)(M\tilde{x}' + N)\, d\tilde{x}'$ et $Y(\tilde{x}) =$ fonction de Heaviside, l'équation (6) fournit alors

$$(8) \qquad u^- + u^+ = \int_{-\infty}^{+\infty} K(|\tilde{x} - \tilde{x}'|)\, u^+(\tilde{x}')\, d\tilde{x}' + g(\tilde{x})\, Y(\tilde{x}) + h(\tilde{x})\, Y(-\tilde{x}),$$

avec $g(\tilde{x}) = h(\tilde{x}) - M\tilde{x} - N$. L'utilisation des transformées de Fourier

$$\hat{f} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tilde{x})\, e^{ik\tilde{x}}\, d\tilde{x}; \qquad \hat{f}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty f(\tilde{x})\, e^{ik\tilde{x}}\, d\tilde{x}; \quad \hat{f}^- = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 f(\tilde{x})\, e^{ik\tilde{x}}\, d\tilde{x}.$$

entraîne finalement

$$(9) \qquad \left[\hat{u}^+ + \frac{ikN - M}{k^2\sqrt{2\pi}} \right] G(k) + \hat{u}^- = 0 \qquad \text{pour } k \in \mathbf{R},$$

avec

$$G(k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{k^2 t^2 e^{-t^2}\, dt}{1 + k^2 t^2}.$$

La résolution de (9) est classique [Muskhelishvili ([2])]. En posant

$$G(k) = -\frac{k^2 H(k)}{k^2 + 1} = \frac{H(k)\, R^+(k)}{R^-(k)}; \qquad R^+(k) = \frac{k^2}{k + i}; \qquad R^-(k) = i - k,$$

(9) s'écrit :

$$(10) \qquad \left[\hat{u}^+(k) + \frac{ikN - M}{k^2\sqrt{2\pi}} \right] R^+(k)\, H(k) + \hat{u}^-(k)\, R^-(k) = 0,$$

et a pour solution

$$(11) \qquad \begin{cases} u^+(z) = \dfrac{\lambda(z)\, e^{\Gamma(z)}(z + i)}{z^2} + \dfrac{M - iNz}{z^2\sqrt{2\pi}}, \\ u^-(z) = \dfrac{\lambda(z)\, e^{\Gamma(z)}}{i - z}, \end{cases}$$

$$\text{avec} \quad \Gamma(z) = -\frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Log}[-H(k)]\, dk}{k - z}$$

et $\lambda(z)$ un polynome arbitraire. En raison de la définition de $u^+(\tilde{x})$, $u^+(z)$ doit s'annuler pour $z \to \infty$, ce qui entraîne $\lambda(z) = \text{Cte} = \lambda_0$ et $u^+(z)$ ne

doit pas avoir de pôle en $z = 0$. Un développement de $u^+(z)$ au voisinage de $z = 0$ permet d'écrire

$$(12) \qquad \begin{cases} M = -i\lambda_0\sqrt{2\pi} & \left(\text{Absence de termes en } \frac{1}{z^2}\right), \\ N = -i\lambda_0\sqrt{2\pi}\left[1 + \frac{I}{\pi}\right] & \left(\text{Absence de termes en } \frac{1}{z}\right), \end{cases}$$

I étant une intégrale figurant dans le développement de $\Gamma(z)$ pour z voisin de zéro :

$$\Gamma(z) \sim \frac{z\,I}{i\pi} = \frac{z}{i\pi}\int_0^\infty \frac{\text{Log}[-2H(k)]\,dk}{k^2}.$$

De (12), on déduit l'égalité $N = M[1 + I/\pi]$ et la condition de raccord pour les termes $o(\varepsilon)$ conduit à

$$\hat{v}_1(0) = \left(\frac{d\hat{v}_0}{d\bar{x}}\right)_{\bar{x}=0}\left\{1 + \frac{I}{\pi}\right\},$$

c'est-à-dire pour la vitesse de glissement, à une formule du type (1), avec

$$(13) \qquad A = 1 + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\text{Log}[-2H(k)]\,dk}{k^2}.$$

Un calcul numérique donne $A = 0{,}994$.

4. Mentionnons l'article de C. Cercignani [3] dans lequel l'auteur a étudié directement l'équation proximale (5) afin d'obtenir la fonction de distribution sous forme d'une superposition de solutions élémentaires. La comparaison de cette solution avec la fonction de distribution dans la couche limite donnée par la méthode de Chapman-Enskog permet à Cercignani d'obtenir une expression analytique pour le coefficient A

$$(14) \quad A = -\frac{2}{\pi^{\frac{3}{2}}}\int_0^\infty \text{arc tg}\left[\frac{\pi t}{p(t)}\right]dt, \qquad \text{où} \quad p(t) = \sqrt{\pi}\left(e^{t^2} - 2t\int_0^t e^{u^2}\,du\right)$$

qu'il a calculé numériquement ($A = 1{,}01$). Nous ne savons pas pour l'instant montrer l'identité de (13) et (14) qui est très probable.

Nous n'avons pas détaillé la structure des équations dans la couche limite. Une étude a été faite par L. Trilling [4] qui a poursuivi les développements distaux (3) jusqu'à l'ordre ε^2 (équations de Burnett).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) R. Willis, *Phys. of Fluids*, février 1962, p. 127.
([2]) N. I. Muskhelishvili, *Singular integral equation*, Groningen Holland, 1953, chap. V.
([3]) C. Cercignani, *Ann. Phys.*, 20, 1962, p. 219-233.
([4]) L. T. Trilling, *An. asymptotic solution of the Boltzmann-Krook equation for the Rayleigh shear-flow problem* (Conférence à l'Institut Henri Poincaré; à paraître dans *Phys. of Fluids*).

(*Office National d'Études et de Recherches aéronautiques, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

HYDRAULIQUE. — *Sur le calcul des courbes de remous dans les canaux à section variant linéairement.* Note (*) de M. **Jean Nougaro** et Mlle **Simone Dalmayrac**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude des méthodes de calcul de courbes de remous pouvant s'appliquer au cas d'un canal de section rectangulaire convergent ou divergent.

1. Équation du mouvement. — En partant de l'équation de Bernoulli, on obtient l'équation différentielle de la courbe de remous :

$$\frac{dH}{dX} = \frac{1 - \dfrac{Q^2}{K^2 S^2 R^{\frac{4}{3}}} + n\dfrac{Q^2 H}{g S^3}}{1 - \dfrac{n Q^2 X}{g S^3}}, \qquad (1)$$

X étant l'abscisse de la section considérée;
H la hauteur d'eau au-dessus du fond du canal;
S la section;
Q le débit;
R le rayon hydraulique;
I la pente longitudinale;
K le coefficient de Strickler.

L'inclinaison α des parois du canal peut se définir par $n = \pm 2 \operatorname{tg} \alpha$.

En outre, en passant à des valeurs adimensionnelles, on peut poser avec $L^5 = Q^2/gn^2$,

$$x = \frac{X}{L}, \qquad h = \frac{H}{L}, \qquad \Lambda = \frac{g}{K^2 L^{\frac{1}{3}}}.$$

On obtient une équation réduite de l'équation (1) :

$$\frac{dh}{dx} = \frac{\dfrac{1}{x^3 h^2} + I - \Lambda \dfrac{\left(1 + \dfrac{2h}{nx}\right)^{\frac{4}{3}}}{x^2 h^{\frac{10}{3}}}}{1 - \dfrac{1}{x^2 h^3}}. \qquad (2)$$

Cette équation n'est pas intégrable dans le cas général. On peut toutefois considérer deux cas particuliers qui ne correspondent pas à des problèmes se présentant en pratique.

a. Cas $I = J = 0$: *Canal horizontal à perte de charge nulle.* — L'équation (2) nous donne en appelant $h_0 = E_0/L$ l'énergie spécifique réduite :

$$x = \frac{1}{h\sqrt{2(h_0 - h)}}.$$

Elle peut s'écrire en posant $y = h/h_0$ et $z = x.h_0\sqrt{2h_0}$,

$$z = \frac{1}{y\sqrt{1-y}}.$$

b. Cas $I \neq 0$, $J = 0$: *Canal incliné à perte de charge nulle.* — L'équation (2) nous donne

$$I.x = h + \frac{1}{2x^2h^2} + \text{Cte},$$

en faisant le changement de variable $h' = \beta h$, $x' = \gamma x$ avec $\beta^3\gamma^2 = 1$ et $\beta/\gamma = I$, on peut éliminer I et l'on obtient

$$x' = h' + \frac{1}{2x'^2h'^2} + \text{Cte}. \tag{3}$$

Cette équation (3) permet de déterminer la courbe de remous $h'(x')$ soit par calcul, soit par une méthode graphique. Pour cette dernière méthode, pour simplifier les constructions, on peut faire un nouveau changement de variable :

$$x'' = \frac{x'}{S}, \qquad h'' = h' \qquad \text{avec} \quad x'h' = S.$$

Il faut alors tracer la courbe $x''h'' = 1$ et les droites $Sx'' - h'' - \text{Cte} = 1/2\,S^2$ pour les différentes valeurs de S; les points d'intersection des droites et de la courbe, donnent les valeurs de x'' et de h''.

2. Détermination de la courbe de remous. — Pour étudier la ligne d'eau dans le cas général, il est nécessaire de construire la courbe de remous point par point à l'aide de méthodes graphiques ou numériques. Nous avons ainsi envisagé l'adaptation de quelques méthodes classiques.

a. Méthode par approximations successives. — L'application directe de l'équation du mouvement, traduite en différences finies donne

$$\Delta H = (1 - J)\,\Delta X - \frac{Q^2}{2g}\Delta\frac{1}{S^2}.$$

Cette relation peut conduire à une méthode de calcul numérique. Toutefois, ce procédé est plus simple en partant de l'équation réduite [2].

b. Méthode de Silber. — Cette méthode est adaptable au cas étudié. Cependant, H étant une fonction de L, on peut l'appliquer en prenant comme grandeurs adimensionnelles :

$$h^* = \frac{H}{E}, \qquad L^* = \frac{L}{\dfrac{Q}{E\sqrt{2gE}}}.$$

On obtient :

$$L^* = \frac{1}{h^*\sqrt{1-h^*}}.$$

E représente l'énergie spécifique du mouvement dans la section considérée.

c. *Méthode de Flavio Scano.* — En considérant deux profils voisins i et $i+1$, on part de l'équation de base

$$\Delta X = \frac{E_{i+1} - E_i}{I - \frac{J_{i+1} + J_i}{2}}.$$

Au lieu de considérer comme dans la méthode classique une courbe J(E), on doit envisager cette même courbe pour chaque section du canal.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

HYDRAULIQUE. — *Étude des conditions d'écoulement à grande vitesse dans un canal courbe de section rectangulaire muni de seuils obliques.* Note (*) de MM. **Fabien Sananes** et **Thémistocle Xanthopoulos**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude théorique et expérimentale de la présence de seuils de faible hauteur disposés obliquement par rapport à l'axe du canal dans un écoulement supercritique. Détermination des caractéristiques de tels seuils pour éliminer les surélévations dans les coudes.

L'écoulement à grande vitesse dans un canal de section rectangulaire dont l'axe décrit une courbe, entraîne une surélévation importante de la ligne d'eau sur la berge extérieure, car aux conditions normales d'équilibre d'un fluide tournant se superposent des perturbations dues aux changements brusques des conditions d'écoulement.

Le fait que dans un écoulement supercritique, ces perturbations soient des ondes de caractéristiques définies et étudiées par l'un de nous ([1]), nous a donné l'idée de les éliminer en introduisant dans l'écoulement des ondes de mêmes caractéristiques, mais en opposition de phase avec les premières. Nous définirons dans cette Note l'influence de la présence de seuils de faible hauteur disposés obliquement par rapport à l'axe de l'écoulement préconisés par M. Knapp. Une étude théorique basée sur des hypothèses simplificatrices nous permettra de prédéterminer les caractéristiques de seuils nécessaires à la suppression de perturbations aux extrémités d'un canal courbe et de nombreuses expériences confirmeront les conclusions dégagées.

Nous supposons que l'écoulement se divise en deux parties à l'arrivée sur le seuil :

— l'une de hauteur d égale à celle du seuil, heurte la paroi du seuil et est déviée parallèlement au seuil, soit de l'angle α du seuil par rapport à l'axe du canal (*fig.* 1);

— l'autre située au-dessus du seuil, poursuit son mouvement sans changement.

Après le passage du seuil, la recombinaison des deux écoulements est obtenue par turbulence à une certaine distance aval. L'application du théorème des quantités de mouvement à chacun de ces écoulements considéré globalement permet de déterminer la déviation θ_s fictive du courant par rapport à sa direction initiale. Cette déviation θ_s d'un écoulement supercritique donne naissance à des ondes qui se propagent à l'aval et dont les caractéristiques peuvent être déterminées par la théorie classique de T. de Karman ([1]).

En particulier, la hauteur de l'écoulement h après le passage du front d'onde est lié à l'angle θ_s par la relation

$$(1)\qquad \theta_s = 3 \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{3h}{2H - 3h}} - \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{h}{2H - 3h}} + \text{Cte},$$

avec l'hypothèse

$$H = h + \frac{V^2}{2g} = \text{Cte}.$$

Pour déterminer la déviation θ_s introduite par le seuil, nous ferons l'hypothèse supplémentaire que la hauteur de la couche limite turbulente est égale à la hauteur du seuil et nous envisageons une répartition des vitesses dans la couche limite de la forme

$$(2)\qquad \frac{U}{U_\infty} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{\frac{1}{7}} \quad (\textit{fig. } 1),$$

ce qui nous conduit à déterminer θ_s par la formule

$$(3)\qquad \operatorname{tg}\theta_s = \frac{d}{h}\,\frac{\sin 2\alpha}{2}\,\frac{1}{K^2\left(1 - \frac{d}{h}\right) + \frac{d}{h}\cos^2\alpha}, \qquad \text{avec} \quad K = 1 + \frac{\frac{1}{7}\frac{h}{d}}{\frac{h}{d} - 1}.$$

La position du seuil étant déterminée pour obtenir l'effet recherché par

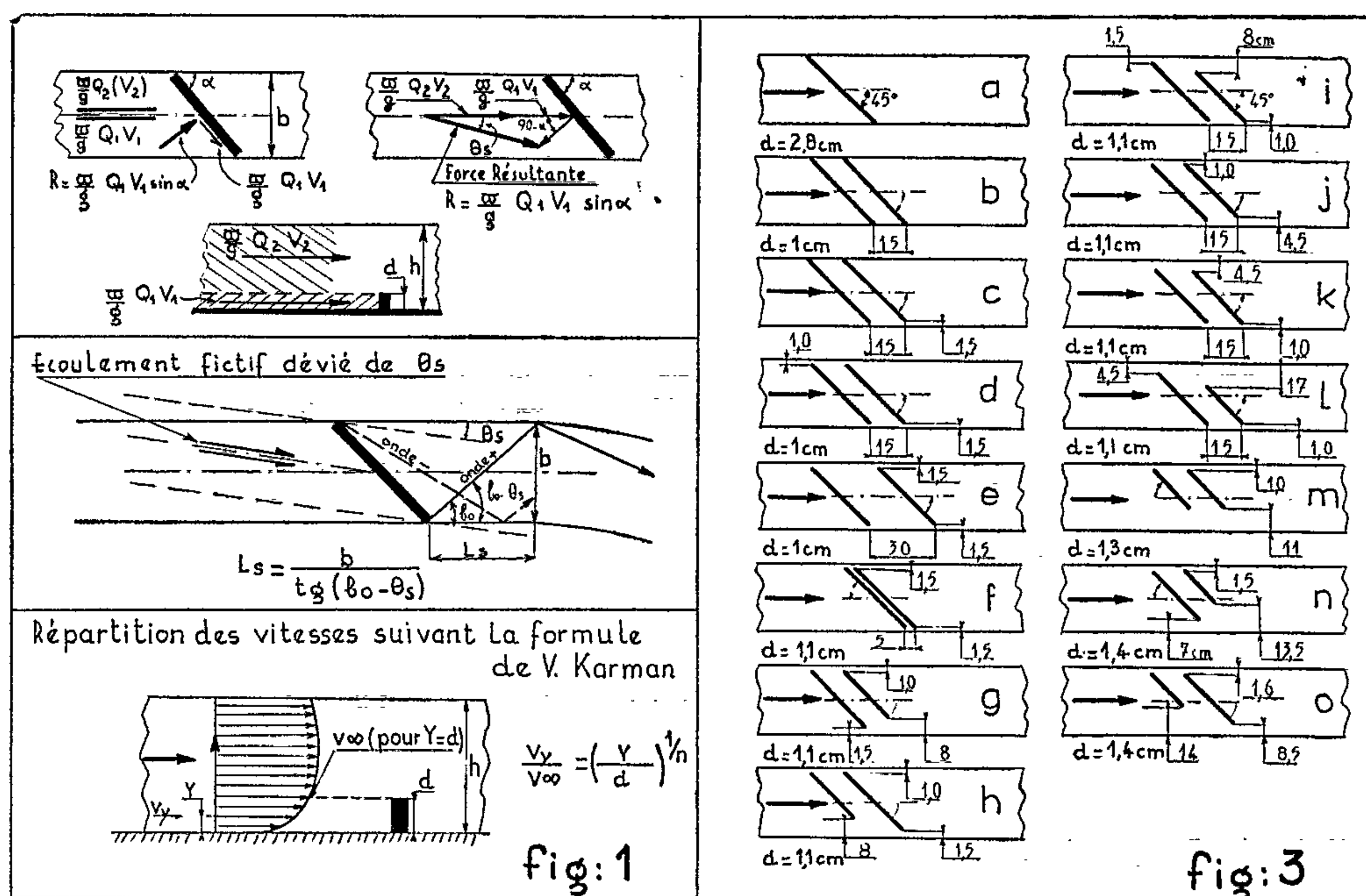
$$(4)\qquad L_s = \frac{b}{\operatorname{tg}(b_0 - \theta_s)}, \qquad \text{avec} \quad \sin b_0 = \frac{1}{F_0}.$$

Car pour éviter toute perturbation dans la partie courbe d'un canal, il faut établir dès le début de la courbe, les conditions d'équilibre de l'écoulement dans la courbe, c'est-à-dire une surélévation égale à $V^2 b/2rg$ sur la berge extérieure, l'écoulement suivra alors sans perturbation ces conditions d'équilibre. Il faut donc que la surélévation entraînée par le seuil soit telle que $h - h_0 = V_0^2/2rg$, ce qui fixe la valeur de θ_s d'après la formule (1), et les caractéristiques du seuil d'après (3), si l'on a fixé l'angle α. Celui-ci doit tenir compte des perturbations secondaires introduites par l'onde négative et si des considérations d'efficacité maximale fixaient la valeur de α à 45° l'expérience montre que $\alpha = 30°$, sans réduire exagérément l'efficacité du seuil, introduit des perturbations secondaires beaucoup plus faibles.

De plus, l'expérience montre que la valeur L_s déterminée par (4) est trop importante et un coefficient réducteur, tenant compte de l'influence des ondes secondaires qui viennent incurver l'onde principale, a pu être déterminé au moyen de nombreuses expériences (*fig.* 2), ce qui nous permet d'établir la formule semi-empirique :

$$L_s = \frac{b}{\operatorname{tg}(b_0 - k\theta_s)}\,\frac{1}{1 + \frac{3}{2}\frac{h}{H}}, \qquad \text{avec} \quad k = 0{,}5.$$

Nous avons remarqué également que pour être efficace, l'onde positive amorcée par le seuil ne devrait pas parcourir une longue distance en raison de son amortissement par les frottements et les perturbations secondaires



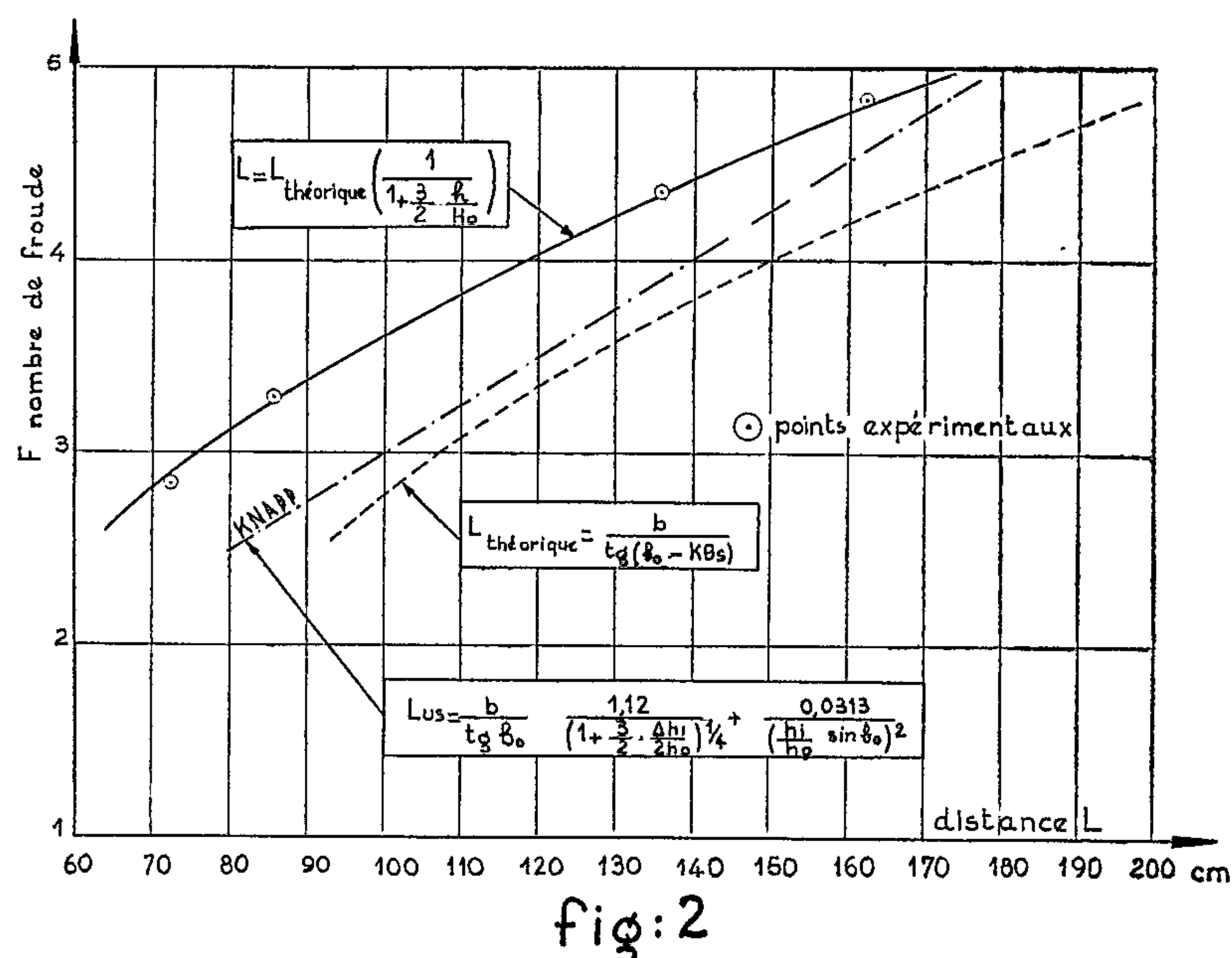


fig: 2

et en première approximation, nos expériences prouvent qu'il faut avoir $L_s < 5\,b$, ce qui fixe évidemment une limite supérieure pour la valeur du nombre de Froude F_0 de l'écoulement : $F_0 < 3$.

Pour les valeurs supérieures, nous avons envisagé l'utilisation de seuils multiples. L'écoulement attaque le premier seuil et prend une déviation θ_1 qui donne naissance à deux premières ondes vers l'aval. L'écoulement étant fort turbulent, il redevient en bloc peu après le passage du premier seuil et remonte un deuxième seuil qui produit une nouvelle déviation θ_2 donnant naissance à deux autres ondes. Dans certaines conditions déterminées expérimentalement, si la première onde n'est pas perturbée par la présence du second seuil les deux ondes se confondent en une seule ayant pour caractéristiques la somme des caractéristiques des deux ondes, c'est-à-dire qu'on obtient la superposition des effets de chacun des seuils, ce qui permet d'accroître le champ d'application de tels seuils jusqu'à $F_0 < 8,7$.

On pourrait aussi envisager d'autres seuils, mais les perturbations secondaires auraient vite fait d'annihiler l'effet de la perturbation principale. L'expérience montre que la distance des deux seuils doit être comprise entre 10 et 20 fois la hauteur du seuil. L'efficacité maximale a été recherchée expérimentalement au moyen de dispositions indiquées sur la figure 3. Les dispositions J et O ont donné les meilleurs résultats.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 471.

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Deux phénomènes dus à la non-linéarité des relations contrainte-biréfringence.* Note (*) de M. **Roger Van Geen**, transmise par M. Frans H. Van den Dungen.

L'existence de pseudo-singularités transitoires ainsi que le phénomène de multiplication de franges d'interférence de même ordre, ne peuvent être expliquées que par l'introduction d'une relation non linéaire entre la biréfringence d'orientation et la contrainte.

La fonction de *transfert* linéaire entre effort extérieur et biréfringence

$$\delta = M_1(\sigma_1 - \sigma_2) + M_2(1 - e^{-\beta t})(\sigma_1 - \sigma_2) \tag{1}$$

permet de décomposer les contributions respectives de la biréfringence de déformation instantanée et de la biréfringence d'orientation retardée. L'évolution très particulière de la biréfringence dans le cas où M_2 est négatif et $|M_2| > M_1$ a fait l'objet d'une étude antérieure ([1]). La non-coïncidence des singularités optiques et mécaniques ([2]) ainsi que la non-coïncidence des isoclines optiques et mécaniques, durant une période transitoire très longue, constituent des phénomènes importants pour la compréhension du mécanisme de la biréfringence accidentelle par déformation.

Ces phénomènes sont parfaitement expliqués à partir de la fonction de transfert linéaire (1).

Deux phénomènes expérimentaux : l'apparition d'une pseudo-singularité transitoire et l'effet R. Coulon ([3]) ne peuvent être interprétés dans le cadre d'une fonction de transfert linéaire.

Pseudo-singularité transitoire. — Il résulte de (1) qu'au temps

$$t_1 = -\frac{1}{\beta}\ln\left(1 - \frac{M_1}{|M_2|}\right),$$

la biréfringence s'annule en tous les points du solide (le solide est optiquement isotrope, il ne l'est pas mécaniquement). L'expérience montre, au contraire, qu'au voisinage du temps $t = t_1$ une singularité optique transitoire parcourt le solide.

Effet R. Coulon. — Il résulte de (1) qu'une frange d'ordre n s'éloigne à l'infini pour $t = t_1$. Le solide réel étant nécessairement fini, la frange s'évanouit à la frontière du solide pour $t < t_1$. La résurgence a lieu de manière similaire pour $t > t_1$. L'expérience montre au contraire que la frange s'évanouit à quelque distance de la limite du solide, *après fusion avec une frange de même ordre n, apparue au bord du solide et animée d'un mouvement en sens inverse.* (Un phénomène similaire n'a pas été observé à la résurgence des franges.) Admettons que $(\sigma_1 - \sigma_2)$ varie linéairement le long d'une droite x du solide (ce cas est réalisé le long de la perpendiculaire à la fibre neutre d'une poutre en flexion simple).

La figure 1 représente le diagramme espace-temps des points d'intersection des franges d'ordre n avec la droite x, correspondant à la fonction linéaire (1).

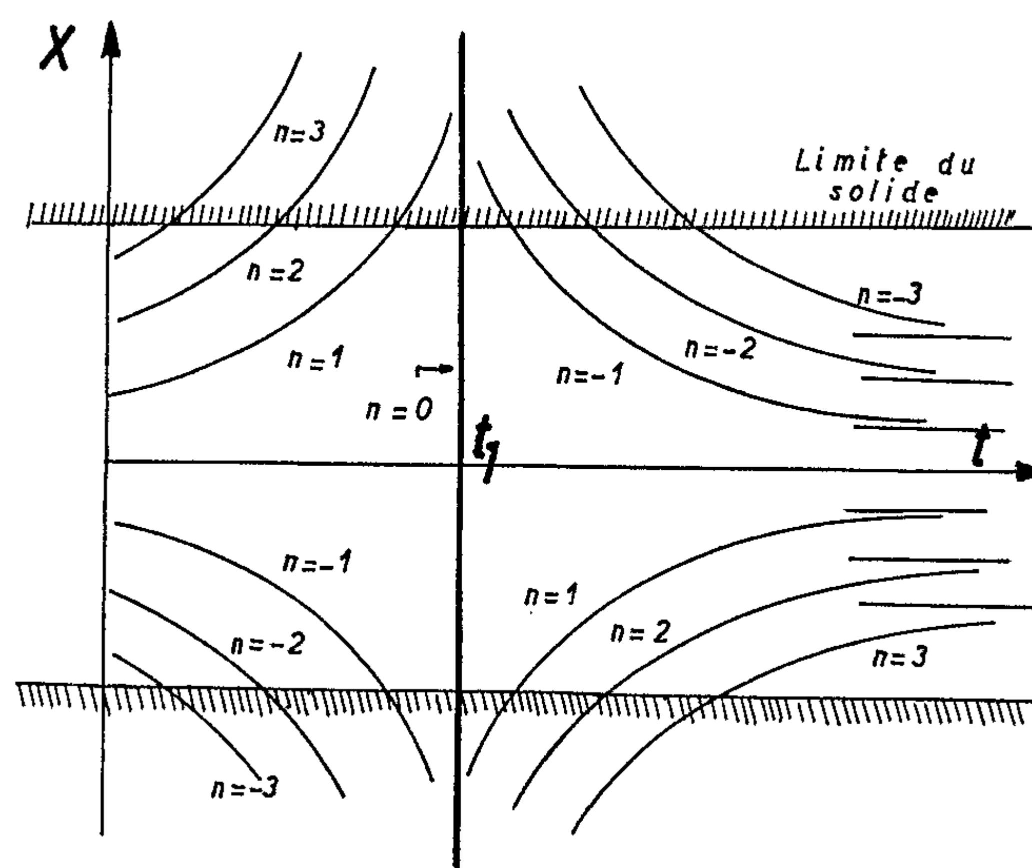


Fig. 1.

La figure 2 représente le diagramme similaire correspondant à la fonction de transfert

(2) $\delta = M_1(\sigma_1 - \sigma_2) - |M_2|(1 - e^{-\beta t})(\sigma_1 - \sigma_2)[1 + a(\sigma_1 - \sigma_2) + b(\sigma_1 - \sigma_2)^2]$

impliquant une dépendance non linéaire de la biréfringence d'orientation à la contrainte.

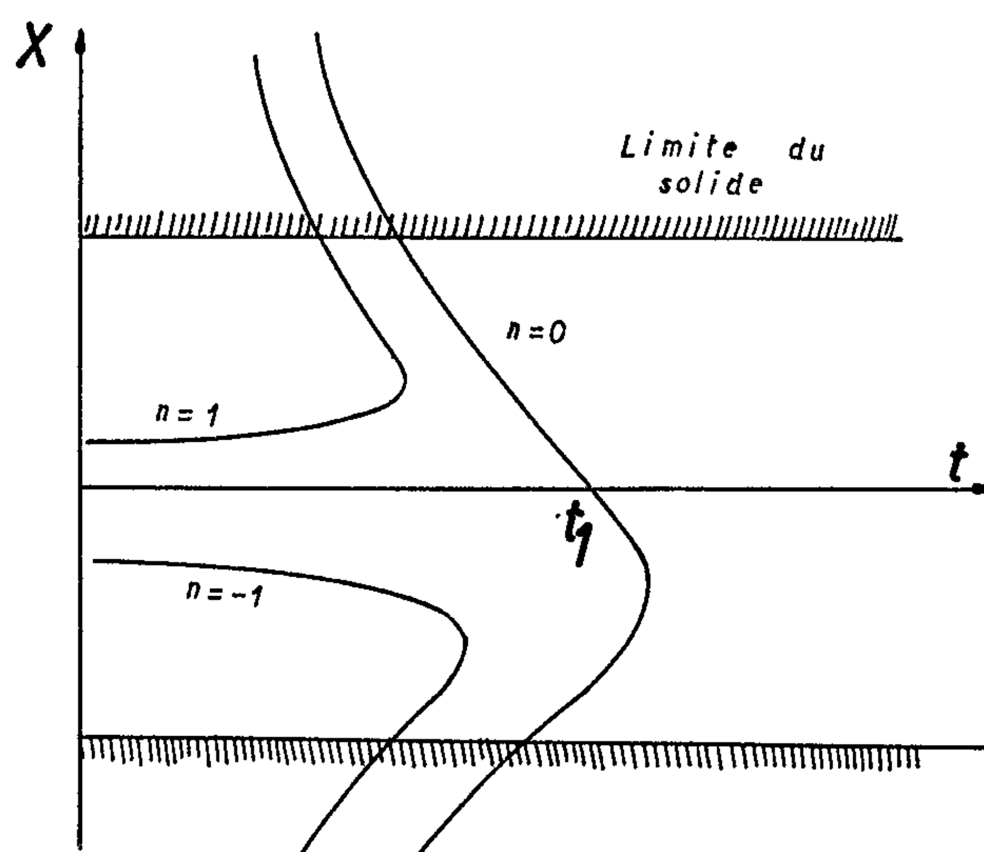


Fig. 2.

On peut y voir la naissance d'une frange $n = 1$ au bord du solide au temps $t = t_2$, sa fusion avec la frange déjà existante au temps $t = t_3$, ainsi que la singularité transitoire $n = 0$.

Une telle fonction de transfert est en accord avec les résultats expérimentaux [4].

Les effets de non-linéarité ne sont quasi pas décelables, sauf au voisinage du temps $t = t_1$. Cette particularité est due au fait qu'à cet instant, le solide est quasi optiquement isotrope, et que les moindres anisotropies se marquent nettement lors d'une observation en lumière polarisée.

La mise en évidence de l'existence d'une non-linéarité de la dépendance de la biréfringence d'orientation à $(\sigma_1 - \sigma_2)$ [qui dans le cas présent implique une *non-univocité* transitoire de δ à $(\sigma_1 - \sigma_2)$] est importante pour l'établissement du mécanisme de l'effet photoélastique.

Des études actuellement en cours visent à établir jusqu'à quel point la séparation de variable

$$\delta_{\text{orientation}} = \Phi[(\sigma_1 - \sigma_2), t] = \Phi_1(t)\, \Phi_2(\sigma_1 - \sigma_2)$$

admise tant dans (1) que dans (3) demeure valable.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) A. Noblet, G. Sylin, M. Vandaele-Dossche et R. Van Geen, *La biréfringence mécanique différée de signe négatif et sa représentation analogique* (*Bull. Acad. Sc. Belgique*, séance du 9 mai 1964).

(2) R. Van Geen, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5164.

(3) R. Coulon, *Résines de polyesters* (*Mémoire de fin d'études*, 1963, Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences).

(4) R. Van Geen, *Contribution à l'étude du mécanisme de la biréfringence mécanique* (*Bull. Acad. Sc. Belgique*, à paraître).

(*Laboratoire d'Analyse des Contraintes
de l'Université Libre de Bruxelles,
87, Av. Ad. Buyl, Bruxelles 5, Belgique.*)

ASTRONOMIE. — *Un appareil pour la mesure visuelle, photographique ou photoélectrique du diamètre de l'image télescopique d'une étoile* (1). Note (*) de MM. **Jean Rösch** et **Marcel Hugon**, transmise par M. André Lallemand.

Les multiples projets, en divers pays, de construction de grands télescopes, ont ramené une attention accrue sur les méthodes d'évaluation de la qualité des images. En particulier, le vœu a été émis, lors du Symposium de l'Union Astronomique Internationale tenu à Rome en octobre 1962 [(2), (3)], que l'étude systématique de la corrélation entre la qualité des images et les conditions météorologiques soit entreprise au moyen des grands instruments présentement en service. Or, dès que le diamètre dépasse une certaine valeur, la figure de diffraction perd toute structure nette, surtout dans le cas des réflecteurs à tube ouvert, et il n'est plus possible d'évaluer la qualité de l'image dans l'échelle de Danjon. On souhaiterait donc disposer d'une méthode qui soit d'emploi aussi facile que celle de l'observation des figures de diffraction mais applicable quel que soit le diamètre de l'objectif employé. La mesure photographique directe de la dimension de l'image, pour diverses raisons, ne répond pas à ce besoin. Des mesures photoélectriques de diamètre équivalent de l'image ont été faites sous des formes variées (2); leur interprétation n'est pas toujours immédiate et leur emploi est parfois délicat. Nous avons donc cherché une méthode basée sur une égalisation photométrique visuelle; nous verrons qu'elle peut aussi s'employer photographiquement ou photoélectriquement.

Principe. — Projetons l'image d'une étoile sur un trou, que nous supposerons être de diamètre réglable, percé dans une couche réfléchissante. Ramenons dans l'œil les faisceaux respectivement transmis et réfléchi par un jeu de miroirs plans ajustés de telle sorte que l'observateur voie côte à côte les deux images de l'objectif formées par ces deux faisceaux; réglons le diamètre du trou de telle sorte que ces deux images paraissent également éclairées : nous obtenons alors un diamètre équivalent de l'image, défini comme contenant 50 % de l'énergie totale. En pratique, on n'utilisera pas un trou de diamètre variable, mais une *fente* à bords réfléchissants, de largeur réglable. La largeur trouvée pour la fente lors de l'égalisation des pupilles serait alors celle qu'aurait, à l'instant considéré, une fente de spectrographe admettant 50 % de l'énergie.

Réalisation. — Nous avons trouvé plus commode d'employer une lame de verre L_1 (*fig.* 1) sur laquelle est métallisée une bande S de quelques centimètres de long, dont la largeur décroît de quelques centaines de microns à zéro. Si l'on forme l'image d'une étoile sur l'axe de cette bande,

que nous appellerons le *sabre*, elle réfléchit vers l'avant les rayons qui passeraient au travers d'une fente de largeur égale à celle du sabre au niveau de l'image. La translation du sabre suivant son axe supposé perpendiculaire à l'axe du faisceau équivaut à la variation d'ouverture d'une fente, avec une précision mécanique beaucoup plus grande. Les rayons qui seraient arrêtés par les bords de la fente passent au contraire de part et d'autre du sabre. On les ramène eux aussi vers

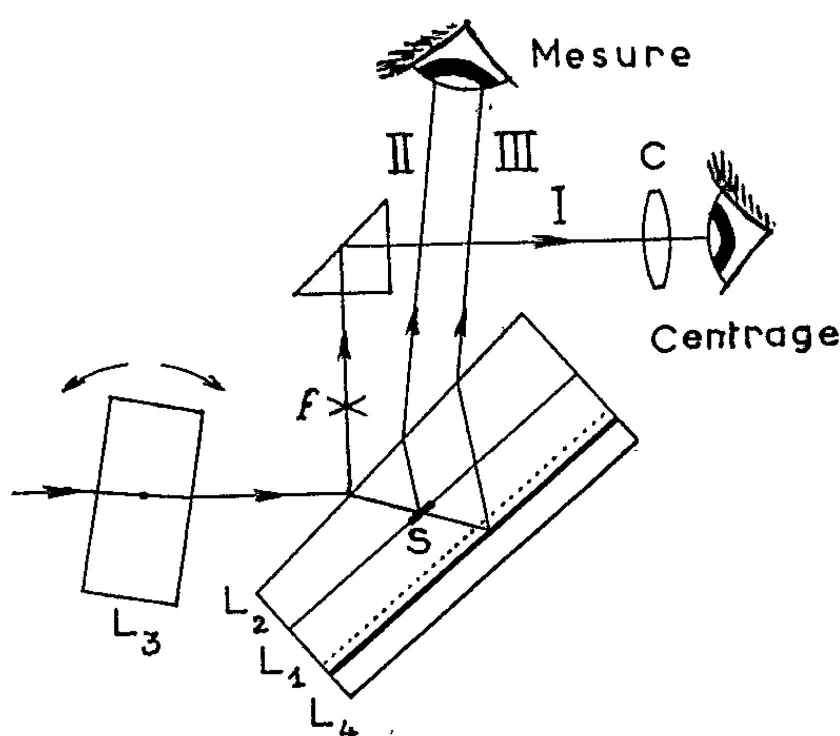


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

l'avant en métallisant la face arrière de la lame de verre support. L'observation se fait dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'instrument. L'inclinaison du plan du sabre sur l'axe du faisceau (environ 30°) fait que ses deux bords ne sont pas dans un même plan normal à l'axe, mais l'écart est insignifiant vis-à-vis de la limite de Rayleigh. A la sortie de la lame l'œil admet simultanément les faisceaux provenant des parties centrale et marginale de l'image. Pour qu'ils fournissent deux images réfléchies séparées de l'objectif (que nous appellerons pupilles II et III), on prend comme support une lame légèrement prismatique, d'arête parallèle au plan d'incidence sur la face d'entrée. Le sabre est protégé par collage sur cette face d'une lame L_2, également prismatique, d'arête cette fois perpendiculaire au plan d'incidence pour écarter la première image réfléchie de l'objectif (que nous appellerons pupille I). L'appareil se réduit donc à cette lame composite métallisée ainsi qu'il a été dit, mobile dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'instrument. Une lame

Explication des Figures.

Fig. 2. — Photographie en laboratoire, surexposée pour montrer les franges de diffraction.

Fig. 3. — Variation de l'éclairement relatif des pupilles II et III en fonction de la largeur du sabre (laboratoire).

Fig. 4. — Pose de 30 s sur α *Bootis*, largeur du sabre : 230 μ.

Fig. 5. — Enregistrement, à l'oscillographe cathodique, de la traversée du sabre par l'image (160 μ). Durée du balayage : 7 s.

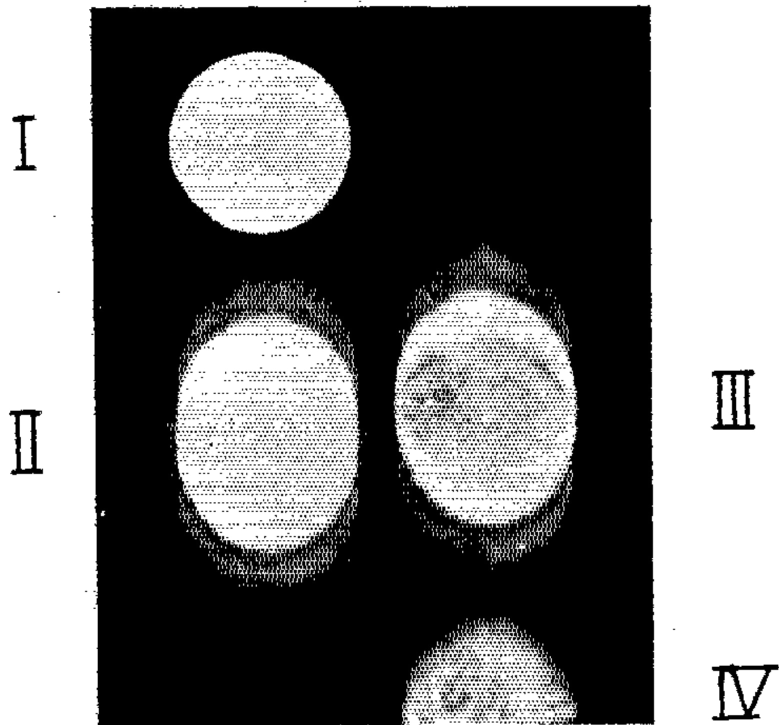


Fig. 2.

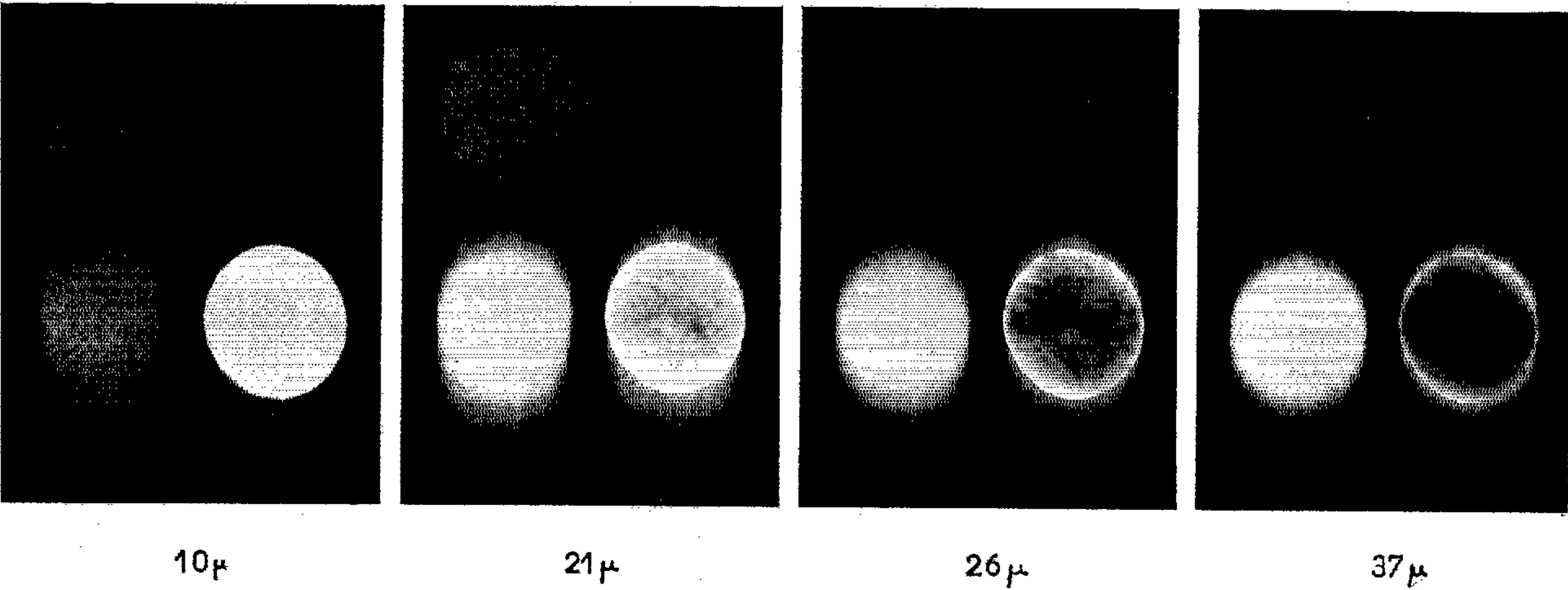


Fig. 3.

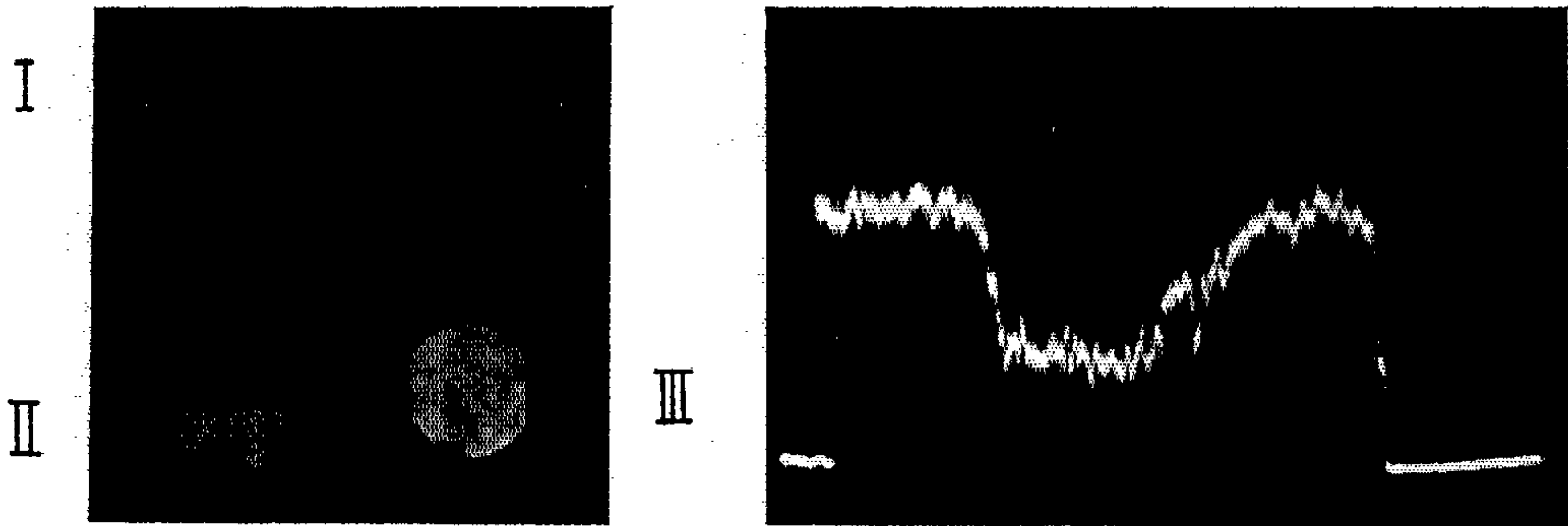


Fig. 4.

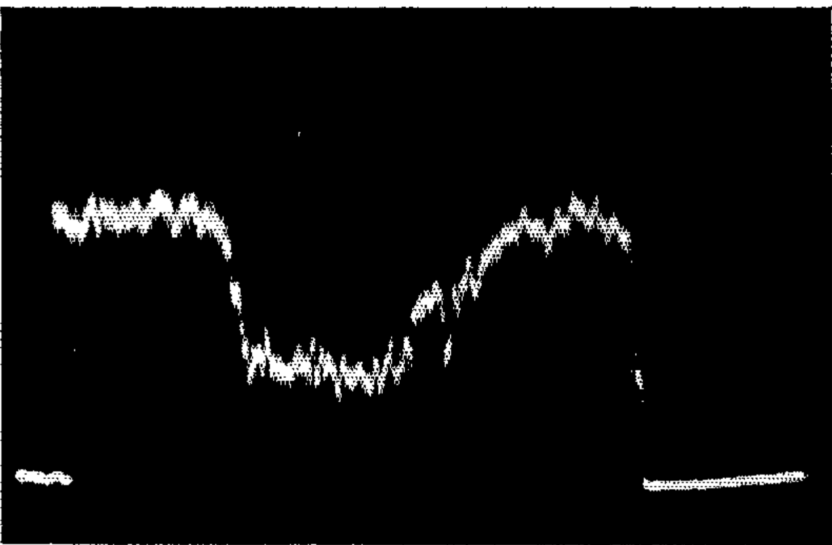


Fig. 5.

à faces parallèles L_3 pivotant autour d'un axe parallèle au sabre permet de centrer avec précision l'image de l'étoile; le sabre lui-même permet de s'assurer de la focalisation par les figures de Foucault qu'il produit.

Un oculaire de centrage C est mis au point sur un fil fixe *f* sur lequel il permet d'amener le faisceau issu de la pupille I. La seule donnée fixée par construction est le rapport d'ouverture minimum, au-dessous duquel les pupilles se chevaucheraient; un même appareil peut servir pour tout instrument moins ouvert que cette limite, quel que soit son diamètre.

Rôle de la diffraction. — Du fait de la division de la figure de diffraction par le sabre, les pupilles II et III, contrairement à la pupille I, ne présentent pas un éclairement uniforme à l'intérieur du contour de l'objectif et nul à l'extérieur. Soient A_{II_i}, A_{II_e}, A_{III_i}, A_{III_e} les amplitudes complexes à l'intérieur et à l'extérieur du contour géométrique des pupilles II et III respectivement. Ces amplitudes complexes sont les transformées de Fourier des amplitudes dans le plan de l'image, pour les étendues qui contribuent à la formation de chacune des pupilles. Le sabre sépare le plan focal en deux régions qui forment respectivement les pupilles II et III. L'ensemble de ces deux régions constitue la totalité du plan focal. Donc l'addition point par point des amplitudes dans les pupilles II et III doit donner la transformée de Fourier de la distribution des amplitudes dans tout le plan focal, c'est-à-dire la distribution sur l'objectif d'entrée (ou encore sur la pupille I), uniforme à l'intérieur du contour géométrique et nulle à l'extérieur. Par conséquent, $A_{II_i} + A_{III_i} = \text{Cte}$ et $A_{II_e} + A_{III_e} = 0$. Supposons que les vibrations soient en phase dans tout le plan focal (cas d'une onde incidente plane fournissant une figure d'Airy). Alors, pour tout point extérieur au contour géométrique, les amplitudes sont opposées et les éclairements égaux sur les pupilles II et III. Les pupilles sont donc pourvues de franges de diffraction, d'interfrange croissant quand la largeur du sabre décroît, mais toujours identiques sur les deux pupilles. Au contraire, à l'intérieur du contour géométrique, la somme des amplitudes est constante. L'amplitude n'est pas uniforme, elle présente en général un maximum au centre pour la pupille II, un minimum pour la pupille III. On démontre facilement que, toujours à condition que les vibrations soient en phase dans tout le plan focal, l'égalité de la valeur moyenne des amplitudes sur l'étendue du contour géométrique entraîne celle de la valeur moyenne des éclairements. En pratique, c'est effectivement l'égalisation des valeurs moyennes des éclairements à l'intérieur du contour géométrique qu'on réalisera. Mais la condition de phase n'étant pas nécessairement remplie, il n'est pas certain que les quantités d'énergie diffractées hors du contour soient les mêmes sur les deux pupilles. Cependant, comme elles ne représentent qu'une petite partie de l'énergie totale, nous admettrons que leurs fluctuations n'affectent pas sensiblement la mesure (*fig.* 2 et 3).

Mise en œuvre de la méthode. — *a. Observations visuelles.* — La non-uniformité des pupilles est largement masquée par les « ombres volantes » qui les parcourent, différentes d'ailleurs de l'une à l'autre. Contrairement à ce qu'on pourrait craindre, ces irrégularités ne compromettent pas l'estimation de l'égalité des éclairements moyens. Avec un objectif de 60 cm de diamètre et 18 m de longueur focale, nous avons trouvé l'opération plus confortable sur une étoile de magnitude 6 que sur une étoile très brillante. Pour une *largeur moyenne* d'image comprise entre 50 et 100 μ, la mesure se fait avec une erreur de l'ordre de ± 5 μ. La corrélation avec l'échelle de Danjon ne pourra être établie que par des séries prolongées d'observations quasi simultanées dans l'oculaire de guidage.

b. Observations photographiques. — Il suffit de remplacer l'œil par une chambre photographique mise au point sur les pupilles, et d'estimer, dans une série de poses (*fig.* 3) correspondant à diverses positions du sabre, celle qui correspond à l'égalité des éclairements moyens. Mais sur le ciel (*fig.* 4) on trouve une largeur supérieure à celle donnée par les mesures visuelles : en effet, quand l'*agitation* de l'image la fait déborder de part ou d'autre du sabre, l'éclairement de la pupille II ne peut que diminuer, et celui de la pupille III ne peut qu'augmenter. L'égalité sera donc obtenue pour une largeur avantageant la pupille II : on trouve ainsi la largeur d'une fente de spectrographe qui admettrait la moitié de l'énergie totale non pas à un instant donné, mais au cours d'une durée égale à celle de la pose qui a servi à la mesure.

c. Observations photoélectriques. — On peut comparer les flux transportés par les faisceaux II et III soit au moyen de deux photomultiplicateurs, soit au moyen d'un seul, en les alternant; de multiples montages sont possibles. Le tracé ci-contre (*fig.* 5) est obtenu sur la pupille III en déplaçant l'image perpendiculairement au sabre; la largeur cherchée est celle qui donne comme ordonnée du minimum la moitié de celle du maximum. On trouve, là encore, une largeur supérieure à celle obtenue visuellement (par exemple 150 μ pour 60 μ). La mesure alternée ou simultanée avec des constantes d'intégration d'une fraction de seconde et de plusieurs secondes permettrait de faire les parts de l'agitation et du diamètre de l'image.

En conclusion, nous pensons que ce dispositif, que nous proposons d'appeler *imagemètre* est susceptible, par sa simplicité de construction et d'emploi visuel, d'être extensivement utilisé pour la mesure du diamètre des images stellaires.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration de MM. F. Chauveau et A. Bücher, et de Mlle Radet.

(2) *Bull. Astron.*, 24, fasc. 2 et 3 (sous presse).

(3) *I. A. U. Bulletin*, no 12, février 1964, p. 8 à 10.

ASTROPHYSIQUE. — *Aspect des raies chromosphériques dans le proche ultraviolet du spectre de ζ* Aurigæ. Note (*) de MM. **Claude Bardin** et **Louis Prévot**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

L'étoile double à éclipse ζ *Aurigæ* se compose d'une géante de type spectral K 4 et d'une naine de type B 7. Au moment de l'éclipse de la composante B par la composante K, peu avant le premier contact ou immédiatement après le troisième, la lumière de l'étoile chaude traverse l'atmosphère de l'étoile froide, phénomène dont l'étude permet d'obtenir des données sur cette atmosphère.

Des spectres de l'éclipse 1963-1964 ont été pris à l'Observatoire de Haute-Provence avec le grand spectrographe Coudé du télescope de 1,93 m ([1]). La dispersion est de 10 Å/mm dans le bleu. Deux clichés seulement (E_1 et E_2) correspondent aux conditions indiquées ci-dessus. Ils ont été comparés à un troisième cliché (C) obtenu un certain temps après la sortie de l'éclipse. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

Cliché.	Date.	JJ 2438.	Δt.	$h.10^6$km.
E_1	28 novembre 1963	362,433	— 5,2	34
E_2	31 » »	364,557	— 3,1	22
C	1er mars 1964	456,308	+50,8	334

L'origine des intervalles de temps Δt est l'instant du deuxième contact pour la période antérieure à l'éclipse, et l'instant du troisième contact pour la période postérieure.

Ces Δt, ainsi que les hauteurs h (comptées à partir du bord du limbe de l'étoile K) des couches intéressées, ont été calculés à partir des éléments indiqués par H. Tanabe, T. Nakamura ([2]) et T. Herczeg ([3]).

Au cours de la comparaison de E_1 et E_2 avec C, seules ont été retenues les raies qui présentaient un renforcement d'intensité par rapport aux raies correspondantes de ce dernier. Aussi, les raies indiquées ci-après proviennent-elles surtout des couches chromosphériques situées à une altitude de 30.10^6 km. Le spectre d'absorption de l'étoile B ne comportant, d'après O. C. Wilson ([4]), que la série de Balmer et 3 819,6 de He I, et les effets atmosphériques de l'étoile K existant encore 60 jours après la sortie de l'éclipse selon M. G. Fracastoro ([5]), un certain nombre de raies à caractère chromosphérique dues aux couches éloignées ont été sans doutes omises.

Le tableau II donne les identifications obtenues ([6]).

Dans la série de Balmer (non indiquée sur le tableau II) les raies chromosphériques, fines et intenses, se superposent aux raies très diffuses de l'étoile B. Elles présentent un renforcement marqué d'intensité sur E_2

(plus proche du limbe que E_1), et ne sont pas visibles sur C. La dernière raie observée avec certitude sur E_1 et E_2 est H_{30}, les suivantes étant indiscernables parmi divers « blends ».

TABLEAU II.

Éléments.	Multiplets (*).	Nos table de Moore.	Éléments.	Multiplets (*).	Nos table de Moore.
Mg I.......	$3\,^3P^o - 3\,^3D$	3	Fe I........	$a^5D - z^5D^o$	4
Ca II.......	$4\,^2S - 4\,^2P^o$	1		$a^5D - z^5F^o$	5
Sc II.......	$a^3D - z\,^3F^o$	2		$a^5F - y^5D^o$	20
Ti I........	$a^3F - y^3D^o$	15		$a^5F - y^5F^o$	21
	$a^3F - x^3F^o$	17		$a^5F - z^3P^o$	22
	$a^3F - y^3G^o$	19		$a^5F - z^5G^o$	23
Ti II.......	$a^2F - z\,^2F^o$	13		$a^3F - y^3D^o$	45
	$a^2F - z\,^2D^o$	14	Co I........	$b^4F - z^4D^o$	18
	$a^2G - z\,^2G^o$	34		$a^2F - y^2G^o$	34
	$a^2P - z\,^2F^o$	52	Ni I........	$a^3F - z^5G^o$	2
	$b^2D - y^2D^o$	72		$a^3F - z^3P^o$	4
	$b^2D - y^2F^o$	75		$a^1D - z^5F^o$	30
V I........	$a^4F - y^4F^o$	7		$a^1D - z^3P^o$	31
	$a^4F - y^4D^o$	9		$a^1D - z^3F^o$	32
	$a^6D - x^6D^o$	28	Y II........	$a^3D - z^3D^o$	9
	$z\,^6G^0 - e\,^6H$	114	Zr II.......	$a^2G - z^2G^o$	71
V II...	$a^3H - z\,^3G^o$	15	Sm II......	$a^8F - z^8G^o$	2
Cr I........	$a^2S - z^5P^o$	2		$a^8F - 95^o$	12
	$a^5G - u^5F^o$	47		$a^6F - 100^o$	43
Cr II.......	$a^4P - z^4P^o$	12		$a^8F - 65^o$	46

(*) Des raies particulièrement faibles appartenant aux multiplets ci-dessus ne sont pas visibles sur les spectres.

Les raies H et K présentent le même phénomène de renforcement d'intensité dans E_1 et E_2 avec un élargissement considérable dans E_2. Sur ce dernier cliché, une composante en émission assez intense est visible au centre de la raie K.

Le tableau III indique le nombre de raies observées pour chaque élément, neutre (I) ou ionisé (II), avec le potentiel d'ionisation correspondant.

TABLEAU III.

Éléments.	I.	II.	P. I. (eV).	Éléments.	I.	II.	P. I. (eV).
Sm........	0	11	5,6	Ti.........	13	12	6,81
Ca.........	0	2	6,09	Zr.........	0	3	6,92
Y..........	0	2	6,50	Mg........	3	0	7,61
Sc.........	0	5	6,7	Ni.........	13	0	7,61
V..........	25	3	6,71	Co........	5	0	7,84
Cr.........	7	3	6,74	Fe.........	52	0	7,858

On remarquera que l'absence de raies chromosphériques du fer ionisé ainsi que la présence du titane neutre entre 3 980 et 3 620 Å à une altitude de 30.10^6 km, semblent ne pas s'accorder avec certaines observations antérieures (7).

D'autre part, le tableau III montre que les métaux dont le potentiel d'ionisation est inférieur à 6,7 eV paraissent être complètement ionisés.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) CH. FEHRENBACH, *J. O.*, 43, n° 6, 1960, p. 85.

(2) H. TANABE et T. NAKAMURA, *Tokio Bull.*, n° 96.

(3) T. HERCZEG, *Mitteilungen der Konkoly Sternwarte*, Budapest, n° 41, 1956, p. 18.

(4) O. C. WILSON, *Stellar atmospheres*, chap. 11, p. 436.

(5) M. G. FRACASTORO, *M.N.R.A.S.*, n° 109, 1949, p. 586.

(6) C. E. MOORE, *A multiplet table of astrophysical interest*, Revised edition, 1959.

(7) P. WELLMANN, *Veröff. Sternw. Berlin Babelsberg*, vol. 12, part. 4.

(*Observatoires de Marseille et de Haute-Provence.*)

RELATIVITÉ. — *Un vecteur de Poynting pour la radiation gravitationnelle en relativité générale.* Note (*) de M. **Silvano Bonazzola**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On démontre comment il est possible, sans renoncer à une théorie d'espace courbe de la gravitation, de trouver un vecteur de Poynting pour la radiation gravitationnelle qui a une divergence covariante riemannienne nulle. Un tel vecteur est construit en employant comme variables de champ les coefficients de la métrique g_{ik} et les dérivées covariantes minkowskiennes des g_{ik}. On donne les conditions supplémentaires de jauge pour la détermination univoque des quantités physiques qu'on peut obtenir par le vecteur de Poynting.

Introduction. — Le problème de la localisation de l'énergie gravitationnelle a été affronté par différents auteurs [(1), (2), (3)] et jusqu'à présent il n'a pas encore été trouvé une solution satisfaisante. A notre avis, un tel insuccès est dû au fait que tous les tenseurs énergétiques, sauf ceux de Taub, Cappella, et Rosen [(4), (5), (6)] (lesquels se limitent à une théorie minkowskienne de la gravitation) devraient permettre la détermination de la valeur de l'énergie gravitationnelle d'un système matériel, tandis qu'il est discutable qu'une telle quantité soit physiquement observable. Le présent travail représente un essai d'obtention d'un tenseur énergie-impulsion gravitationnel, duquel on peut tirer un vecteur de Poynting à divergence riemannienne nulle, qui permet d'obtenir une quantité interprétable comme une différence entre l'énergie gravitationnelle de deux états physiques différents d'un système matériel (ou comme la différence entre l'énergie gravitationnelle d'un système matériel et l'énergie d'un état de vide convenablement défini).

1. On considère une variété V_4 possédant en chaque point x une métrique $g_{ik}(x; \varkappa)$; $+++-$; $(i, k = 1, 2, 3, 4)$ dépendant non seulement du point x mais aussi d'un paramètre $\varkappa$ auquel il est possible d'attribuer une signification physique de constante gravitationnelle. Sur V_4 on définit, en outre, un champ de vecteurs unitaires, qui définissent une congruence temporelle Γ. En coordonnées adaptées à la congruence, on a

$$u^4 = \frac{-1}{\sqrt{-g_{44}}}; \qquad u^\alpha = 0; \qquad u_i = \frac{g_{4i}}{\sqrt{-g_{44}}} \qquad (\alpha = 1, 2, 3),$$

cette congruence définit un repère physique d'un observateur donné (7). En chaque point x de V_4 on peut définir, outre la métrique ordinaire $g_{ik}(x; \varkappa)$, la métrique minkowskienne $\overset{M}{g}_{ik} \equiv g_{ik}(x; 0)$, obtenue en posant dans la métrique $g_{ik}(x; \varkappa)$ la constante gravitationnelle $\varkappa$ égale à 0; de plus, on a une connexion (minkowskienne) $\overset{M}{\left\{ {k \atop lm} \right\}} \equiv \left[\left\{ {k \atop lm} \right\}\right]_{\varkappa=0}$, un champ de tenseurs $X^k_{lm} = \left\{ {k \atop lm} \right\} - \overset{M}{\left\{ {k \atop lm} \right\}}$ et un opérateur différentiel $\overset{M}{\nabla}_m$ (dérivée

convariante minkowskienne) qui opère sur les vecteurs de la façon suivante :

$$\overset{M}{\nabla}_j A^l \equiv \partial_j A^l + \overset{M}{\left\{ {}^{\,l}_{jr} \right\}} A^r.$$

On considère maintenant le tenseur quadruple

$$A^{\overset{ik}{\vee}\overset{lm}{\vee}} \equiv (g^{im} g^{kl} - g^{il} g^{km}) \Psi^2; \qquad \Psi = \frac{\sqrt{-g^R}}{\sqrt{-g^M}}$$

à partir duquel on peut tirer le tenseur

$$\Theta^{\overset{lk}{\vee}l} \equiv \overset{M}{\nabla}_m A^{\overset{mi}{\vee}\overset{lk}{\vee}}$$

dont la divergence donne

$$\overset{M}{\nabla}_l \Theta^{\overset{lk}{\vee}l} \equiv \left(\mathfrak{M}^{kl} + R^{kl} - \frac{1}{2} g^{ik} R\right) \Psi^2 \qquad \text{et} \qquad \overset{M}{\nabla}_k \left[\Psi^2 \left(\mathfrak{M}^{kl} + R^{kl} - \frac{1}{2} g^{ik} R\right)\right] = 0.$$

On voit tout de suite que quand le système de coordonnées est tel que la métrique minkowskienne $\overset{M}{g}_{ik}$ devient $\overset{M}{g}_{i\alpha} = \delta_{i\alpha}$; $\overset{M}{g}_{44} = -1$, le tenseur double, symétrique $\mathfrak{M}^{ki}$ se réduit au complexe de Landau-Lifschitz ([2]). A partir du tenseur $\mathfrak{M}^{ki}$ on peut obtenir

$$Q^l = -\Psi \mathfrak{M}^{kl} u_k + \Theta^{\overset{il}{\vee}} \overset{M}{\nabla}_l \left(\frac{u_k}{\Psi}\right)$$

qui, comme on le vérifie facilement, a une divergence covariante minkowskienne nulle dans le vide. Pour Q^i on peut donc écrire

$$\overset{M}{\nabla}_l Q^l \equiv \frac{1}{\sqrt{-g^M}} \partial_i (Q^i \sqrt{-g^M}) \equiv \frac{1}{\sqrt{-g^M}} \partial_i \left(Q^i \frac{1}{\Psi} \sqrt{-g^R} \right).$$

On voit alors que le vecteur $P^i \equiv Q^i/\Psi$ est à divergence riemannienne nulle; on a, en fait

$$\nabla_i P^i = \partial_i (P^i \sqrt{-g^R}) \frac{1}{\sqrt{-g_R}} \equiv \partial_i \left(Q^i \frac{1}{\Psi} \sqrt{-g^R} \right) \frac{1}{\sqrt{-g^R}} = 0.$$

Le module $h = -P^i u^i$ de la partie temporelle de P^i doit être interprété comme la densité d'énergie gravitationnelle tandis que la partie spatiale $\tilde{P}^i \equiv P^k (\delta^i_k + u^i u_k)$ doit être interprétée comme le 3-vecteur de Poynting. L'équation de conservation de l'énergie peut s'écrire

$$\nabla_i P^i \equiv \nabla_i (u^i h) + \nabla_i \tilde{P}^i = 0. \tag{1}$$

Si la congruence Γ est une congruence de normales on peut considérer un tétra-volume V_4 cylindrique, dont la 3-surface latérale Γ spatiale a pour génératrices les lignes de la congruence Γ et pour bases les surfaces temporelles Σ_2, Σ_1 orthogonales à la congruence [en coordonnées adaptées les équations de Σ_2, Σ_1 sont $x^4 = \text{Cte}_2$, $x^4 = \text{Cte}_1$ de (I)], on obtient alors

$$\int_{V_4} \nabla_i P^i \, dV_4 \equiv \int_{V_4} [\nabla_i (u^i h) + \nabla_i \tilde{P}^i] \, dV_4 = 0$$

et, grâce au théorème de Stokes,

$$\int_{\Sigma_2} h\, d\Sigma_2 - \int_{\Sigma_1} h\, d\Sigma_1 + \int_{\Gamma} \tilde{P}^i \gamma_i\, d\Gamma = 0$$

où γ_i est le vecteur normal à la 3-surface spatiale Γ.

Les deux premières intégrales donnent la variation de l'énergie gravitationnelle. On a donc, en définitive,

$$\Delta E = \int_{\Gamma} \tilde{P}^i \gamma_i\, d\Gamma, \tag{2}$$

c'est-à-dire que la variation de l'énergie d'un système matériel dans un 3-volume donné est égale au flux du vecteur de Poynting à travers la surface Γ.

Si le volume V est infinitésimal, en appliquant le théorème de la moyenne, on obtient (en se rappelant que $d\Gamma = -u_i dx^i d\omega$)

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{1}{c}\int_{\omega} P^i \tilde{\gamma}_i\, d\omega, \tag{3}$$

où $dT = -(1/c)\, u_i dx^i$ est le temps propre de l'observateur et ω est la 2-surface d'intersection de Γ et $\Sigma(\omega = \Gamma \cap \Sigma)$, c'est-à-dire la surface entourant le volume Σ; $\tilde{\gamma}_i$ le vecteur spatial normal à cette surface (en coordonnées adaptées et de Gauss, $dT = dt$ et dans ces coordonnées l'équation (3) coïncide avec l'équation classique de conservation de l'énergie)

2. *Conditions supplémentaires.* — Comme on le sait ([5]), il n'est pas possible d'associer d'une façon univoque une métrique minkowskienne $\overset{M}{g}_{ik}(x)$ à chaque point x de V_4. On considère une transformation infinitésimale du type $x^{i'} = x^i + \Phi^i(x^j; \varkappa)$ qui contient la constante gravitationnelle $\varkappa$ et telle que $\Phi^i(x^j; 0) = 0$. On voit alors que les $\overset{M}{g}_{ik}$ calculées « avant » la transformation de coordonnées se transforment de la façon suivante :

$$\overset{M}{g}{}^{i'k'} = \overset{M}{g}{}^{ik} + \partial_j \Phi^i \overset{M}{g}{}^{jk} + \partial_j \Phi^k \overset{M}{g}{}^{ji}$$

tandis que les $\overset{M}{g}{}^{ik}$ calculées « après » la transformation de coordonnées deviennent $\overset{\overline{M}}{g}{}^{ik} = \overset{M}{g}{}^{ik}$; les $\overset{M}{g}{}^{ik}$ sont définies à une quantité

$$\Lambda^{ik} = \partial_j \Phi^i g^{jk} + \partial_j \Phi^k \overset{M}{g}{}^{ji} \quad \text{près.}$$

On peut faire le même calcul pour la quantité Θ^{lmk} et l'on trouve qu'elle est définie à une quantité

$$B^{lmk} = \Psi^2 \Big[g^{lm} g^{kp} \overset{M}{\nabla}_i \frac{\partial \Phi^l}{\partial x^p} - g^{km} g^{ip} \overset{M}{\nabla}_i \frac{\partial \Phi^l}{\partial x^p} + g^{kl} g^{ip} \overset{M}{\nabla}_i \frac{\partial \Phi^m}{\partial x^p} - g^{il} g^{kp} \overset{M}{\nabla}_i \frac{\partial \Phi^m}{\partial x^p} \Big]$$
$$- \Lambda^{jklm} \overset{M}{\nabla}_i \frac{\partial \Phi^i}{\partial x^j} + \frac{\partial \Phi^j}{\partial x^j} \Theta^{klm} \quad \text{près.}$$

Pour lever une telle indétermination on considère un système de coordonnées satisfaisant les conditions suivantes (9) :

$$(4)\quad \begin{cases} (\delta_{lj} + u_l u_j) \overset{R}{\nabla}_m \left[\overset{M}{\nabla}_i (g^{im} u^l - g^{il} u^m) \right] = 0, \\ \Psi = 1. \end{cases}$$

De telles conditions ne définissent pas de façon univoque le système de coordonnées, mais le sous-groupe connexe de transformations du type $x^{i'} = x^i + \Phi^i(x; \varkappa)$ qui satisfait aux conditions (4) laisse inaltéré le 3-vecteur de Poynting $\tilde{P}^j$.

Une transformation $x^{i'} = x^i + \Phi^i(x)$ qui satisfait aux conditions (4) doit être solution des équations

$$(5)\quad (\delta_l^j + u_l u^j) \overset{R}{\nabla}_m \left(B^{mlk} u_k \right) = 0.$$

Le 3-vecteur de Poynting $\overline{\tilde{P}}^j$, défini « après » une transformation satisfaisant aux conditions (4), coïncide avec le vecteur de Poynting $\tilde{P}^j$ calculé avant la transformation de coordonnées. Il résulte alors de (2) que ΔE, différence entre les énergies gravitationnelles d'un système à deux instants différents, est déterminée de façon univoque.

Les considérations, les interprétations physiques et les applications seront traitées dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) A. EINSTEIN, *Physik. Z.*, 19, 1918, p. 115.

(2) L. O. LANDAU et E. LIFSCHITZ, *The classical Theory of Field*, Cambridge, Mass., 1951.

(3) MÖLLER, *Ann. Physics*, 4, 1958, p. 347.

(4) TAUB, *J. math. Phys.*, 2, 1961, n° 6.

(5) A. CAPELLA, *Cahier de Physique*, 16, n° 144, 1962, p. 330-344.

(6) N. ROSEN, *Ann. Phys.* (U. S. A.), 22, n° 11, 1963, p. 11.

(7) C. CATTANEO, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 318.

(8) C. CATTANEO, *Nuovo Cimento*, 13, 1959, p. 237.

(9) De telles conditions sont vérifiées, par exemple, dans la métrique de Schwarschild. Elles n'ont aucune signification physique (le repère physique étant totalement caractérisé par la congruence Γ). Elles ne sont rien d'autre qu'une règle de construction convenable d'un 4-vecteur de Poynting P^i. Le vecteur P^i construit, on peut se mettre dans n'importe quel système de coordonnées, étant donné que la quantité P^i a un caractère vectoriel et une divergence covariante riemannienne nulle.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mécanique de phase : l'onde de de Broglie des électrons de l'atome d'hélium normal.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Melvin Sobol**, présentée par M. Louis de Broglie.

La Mécanique de phase conduit à associer aux électrons de l'atome d'hélium une *onde de de Broglie* douée de caractéristiques distinctives remarquables.

Nous avons présenté récemment [1], une description théorique exacte [2] de l'atome d'hélium à l'état fondamental, basée sur une méthode nouvelle, la Mécanique de phase. Nous étudions aujourd'hui, plus en détail, le rôle joué par les ondes

$$f = ae^{iS}$$

qui entrent dans notre description.

L'équation de base de la Mécanique de phase s'écrit, en unités atomiques, u. a.,

$$\frac{1}{2}(-\nabla S)^2 - \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a} - \frac{2}{r} + \left\langle \frac{1}{2}(-\nabla S)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a} \right\rangle - \left\langle \frac{2}{r} \right\rangle + g = \mathrm{E} \tag{1}$$

et admet des solutions de la forme

$$\begin{cases} a = q_{nl}(r)\,\mathrm{P}_l^{|m|}(\cos\theta), \\ \mathrm{S} = \omega t - m\varphi, \end{cases} \tag{2}$$

où r, θ et φ sont les coordonnées sphériques polaires, $\mathrm{P}_l^{|m|}(\cos\theta)$ les fonctions de Legendre normées, t le temps et n, l et m les nombres quantiques usuels.

Dans l'équation (1), où E est l'énergie électronique totale, les trois premiers termes représentent, respectivement, l'énergie cinétique, l'énergie potentielle quantique et l'énergie potentielle classique de l'un des électrons; les trois termes suivants représentent les moyennes de ces énergies pour l'autre électron [3]; le dernier terme enfin, soit g, représente l'interaction des deux électrons et est donné par

$$\begin{cases} g = u + w, \\ u = u_{nl,nl}(r), \\ w = \sum_{n',l'}{}' \dfrac{c_{n'l'}q_{n'l'}(r)}{c_{nl}q_{nl}(r)}\left[u_{nl,n'l'}(r) - \varepsilon_{nl,n'l'}\right]. \end{cases} \tag{3}$$

Dans ces expressions $\varepsilon_{nl,n'l'} = \varepsilon_{n'l',nl}$ sont des constantes réelles, u représente l'interaction électrostatique classique des deux électrons et w est un terme d'interaction quantique. Les coefficients c_{nl} et les potentiels $u_{nl,n'l'}(r)$ sont déterminés par les relations

$$\begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty q_{nl}(r)\,q_{n'l}(r)\,r^2\,dr = c_{nl}c_{n'l}\,\delta_{nn'}, \\ \displaystyle\sum_{k=|l-l'|}^{k=l+l'\,(2)} d_{lkl'}\int_0^\infty q_{nl}(r')\,q_{n'l'}(r')\,\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\,r'^2\,dr' = c_{nl}c_{n'l'}u_{nl,n'l'}(r), \end{cases} \tag{4}$$

où $r_>$ et $r_<$ sont, respectivement, le plus grand et le plus petit de r et r', et où ([4])

$$(5)\quad \begin{cases} d_{lkl'} = \left[(2l+1)(2l'+1)\right]^{\frac{1}{2}} \dfrac{[p\,!]^2}{(2p+1)\,!} \dfrac{(l'+k-l)\,!\,(l+l'-k)\,!\,(l+k-l')\,!}{[(p-l)\,!\,(p-k)\,!\,(p-l')\,!]^2}, \\ p = \dfrac{l+k+l'}{2} \quad \text{entier.} \end{cases}$$

Quant aux termes moyens qui entrent dans l'équation (1), ils sont donnés par

$$(6)\qquad \int_0^{\infty} q_{nl}^2(r)\,x(r)\,r^2\,dr = c_{nl}^2 \langle x(r) \rangle.$$

Nous avons résolu l'équation (1) numériquement ([5]), en retenant un nombre variable de termes dans le développement (3) pour ϖ.

Chaque terme de ϖ, comme on le voit, découle d'une onde dont l'amplitude radiale $q_{n'l'}(r)$ est caractérisée par les deux nombres quantiques n' et l'.

Dans un premier calcul, nous avons retenu seulement les termes découlant des ondes sphériques, c'est-à-dire les ondes pour lesquelles $l' = 0$. Avec 1, 2, 3, 4 et 5 termes, nous avons obtenu, pour E, les valeurs

s.	E (u. a).
1...........	—2,8617
2...........	—2,8780
3...........	—2,8789
4...........	—2,8790
5...........	—2,8790

La valeur que nous avons obtenue avec *cinq ondes* seulement, est en accord, aux effets de Relativité près ([6]), avec la valeur *limite* ([7]) pour une fonction d'onde ne dépendant, explicitement, que des distances radiales des électrons au noyau.

Ce résultat est, en soi, d'un intérêt considérable. Le problème de l'atome d'hélium à l'approximation des ondes sphériques, en effet, est un problème classique qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs. On voit que la Mécanique de phase nous permet de résoudre ce problème d'une manière remarquablement simple et efficace.

Afin d'obtenir une valeur de E qui puisse être utilement comparée à la valeur expérimentale, il est nécessaire, toutefois, d'inclure dans le calcul des ondes non sphériques.

Pour continuer nous avons donc inclus des ondes pour lesquelles $l' = 1$, 2 et 3, c'est-à-dire des ondes p, d et f, dans la notation spectroscopique habituelle.

Spécifiquement nous avons ajouté, aux *cinq* termes ci-dessus, *quatre* termes découlant d'ondes p; puis ajouté, à ces neuf termes, *trois* termes découlant d'ondes d; ajouté enfin, à ces douze termes, *deux* termes

découlant d'ondes *f*. Nous donnons, dans le Tableau suivant, les valeurs de E que nous avons obtenues au cours de ce calcul :

Ondes. *s*. *p*. *d*. *f*.	E (u. a.).
5	—2,879 0
5 + 4	—2,900 3
5 + 4 + 3	—2,902 5
5 + 4 + 3 + 2	—2,903 0

La valeur que nous avons obtenue avec *quatorze* ondes seulement ne diffère de la valeur expérimentale $E = -2,9037$ u. a. que de 0,0007 u. a., soit 0,02 % environ. Ce résultat montre clairement, nous semble-t-il, les avantages pratiques de la Mécanique de phase.

Ceci dit, nous voudrions attirer l'attention sur le fait que l'onde $n = 1$, $l = 0$, joue un rôle à part dans notre théorie. Cette onde, en effet, possède les caractéristiques distinctives suivantes :

a. c'est, d'abord, la seule solution *réelle* de l'équation (1) [([8])];

b. c'est, ensuite, la seule onde pour laquelle l'interaction électronique *g* est, en moyenne, *positive* (c'est-à-dire *répulsive*) et la seule pour laquelle l'énergie de liaison électronique découle entièrement de l'interaction des électrons avec le noyau ([9]);

c. c'est, enfin, la solution dominante de l'équation (1) [([10])].

Notons, en outre, que c'est une onde sphérique. Elle correspond, en fait, à la désignation spectroscopique $(1\,s)^2$ de l'atome d'hélium à l'état fondamental. On voit ainsi le lien étroit qui existe entre la Mécanique de phase et les données de l'expérience.

Afin de mieux souligner son caractère unique et l'importance primordiale de son rôle, nous proposons d'appeler l'onde $n = 1$, $l = 0$, *l'onde de de Broglie* des électrons de l'atome d'hélium.

Nous proposerons prochainement une interprétation physique des ondes imaginaires qui entrent dans notre description.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1678.

(2) C'est-à-dire une description qui fournit la même valeur de l'énergie électronique que l'équation de Schrödinger.

(3) Nous avons fait remarquer précédemment (1) que, d'après notre équation fondamentale, l'un des électrons semble être localisé tandis que l'autre électron paraît fluctuer. On notera qu'il s'agit là d'un phénomène *relatif* : pour chaque électron, en effet, c'est l'*autre* électron qui fluctue. Ce phénomène peut également s'interpréter comme une manifestation de la double nature de l'électron : chez l'électron localisé, en effet, l'aspect *corpusculaire* domine, tandis que chez l'électron fluctuant, c'est l'aspect *ondulatoire* qui prévaut.

(4) On notera que l'expression (9) de notre Note (1) donnant ces coefficients, est en erreur par le facteur $(-)^{l+l'}/(2k+1)$. On notera également que la relation d'orthogonalité [Equation (4 *a*) de la présente Note] est incorrectement écrite dans notre Note (1).

(5) Les travaux rapportés dans cette Note ont bénéficié du support de l'U. S. Atomic Energy Commission. Les calculs ont été effectués, *en arithmétique à précision double*,

à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7094 de l'Institut Courant des Sciences mathématiques.

(6) Les effets de Relativité contribuent, pour l'énergie électronique, à une correction de l'ordre de $+2.10^{-5}$ u. a. (*voir* C. L. PEKERIS, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1216). La correction due à l'addition d'un nombre arbitraire de termes découlant d'ondes sphériques est du même ordre de grandeur et de *signe contraire* !

(7) *Voir* H. SHULL et P. O. LOWDIN, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 617.

(8) Les autres solutions ont toutes des amplitudes *imaginaires pures*.

(9) Dans tous les autres cas g est, en moyenne, *négatif* (c'est-à-dire *attractif*) et fournit la contribution principale à l'énergie de liaison.

(10) Les carrés des coefficients c_{nl} donnent une idée de l'ordre de grandeur des amplitudes des ondes correspondantes. Nous avons trouvé

$$c_{1,0}^2 \approx 1{,}00,$$
$$c_{2,0}^2 \approx -0{,}06, \quad c_{2,1}^2 \approx -0{,}06,$$
$$c_{3,0}^2 \approx -0{,}01, \quad c_{3,1}^2 \approx -0{,}01, \quad c_{3,2}^2 \approx -0{,}01$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Comme on le voit, la valeur des coefficients c_{nl} semble être indépendante du nombre quantique l. Nous ne sommes pas en mesure de dire, pour l'instant, s'il s'agit là d'un résultat *exact* ou d'un résultat approximatif. S'il était exact, ce résultat impliquerait une symétrie cachée dans l'atome d'hélium, symétrie qu'il faudrait alors découvrir.

Incidemment, pour le bénéfice de ceux qui préfèrent considérer la Mécanique de phase comme une simple *méthode de calcul*, notons que notre équation fondamentale fournit les *spin-orbitales naturelles* du problème et que c_{nl}^2 sont les *nombres d'occupation* correspondants,

(*Courant Institut of Mathematical Sciences, New York University. New York, U. S. A.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des processus de transport.* Note (*) de M. **Janos Hajdu**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit une équation de transport pour le cas de la présence d'un champ électrique, d'un champ magnétique et d'un faible gradient de température.

Dans les années récentes, plusieurs auteurs ont publié des travaux sur l'équation de Boltzmann-Bloch établie à partir d'une théorie d'amortissement et sur sa généralisation pour des champs magnétiques forts (conduisant à la quantification du mouvement des électrons) [1]. Dans ces travaux, la température a été supposée constante. Dans cette Note nous considérons un système dans un champ électrique E et un champ magnétique B en présence d'un faible gradient de température $\vec{\nabla}_r T$. Nous obtenons d'une façon simple, à partir de l'équation de mouvement linéarisée de l'opérateur densité, les formules de Kubo [2] ainsi qu'une équation quantique de transport qui redonne, en l'absence du champ magnétique, l'équation de Boltzmann-Bloch.

Nous considérons un système d'électrons libres et de N centres fixes de dispersion répartis statistiquement. Le hamiltonien pour un électron de ce système est

$$(1) \qquad H_T = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r})\right)^2 + g\sum_{J=1}^{N} v\left(\vec{r} - \vec{R}_J\right) - e\vec{E}.\vec{r} = H_0 + V + H_F$$

$\left(\vec{R}_J\right.$ est le vecteur rayon du J[ième] centre de dispersion$\left.\right)$.

L'état du système peut être décrit dans le sens classique par la fonction de distribution pour un électron $\rho\left(\vec{p}, \vec{r}, t\right)$ qui satisfait à l'équation de mouvement $\partial\rho/\partial t = \{H_T, \rho\}$. $\{A, B\} = \vec{\nabla}_r B . \vec{\nabla}_p A - \vec{\nabla}_p B . \vec{\nabla}_r A$ définit les crochets de Poisson. Nous définissons une nouvelle fonction f^1 à l'aide des relations

$$\rho = f^l + f^1, \qquad f^l = f(u^l), \qquad f(u) = e^{-u}, \qquad u^l = \frac{H - \zeta\left(T(\vec{r})\right)}{kT\left(\vec{r}\right)} \quad \text{et} \quad H = H_0 + V.$$

La grandeur f^l est la fonction de distribution pour l'équilibre local. Pour une faible variation locale de la température, on a

$$f^l = f^0 + \frac{\partial f^0}{\partial H}\left(\frac{\zeta}{T} - \frac{d\zeta}{dT} + \frac{H}{T}\right)\vec{\nabla}_r T . \vec{r}, \qquad \text{avec} \quad f^0 = f(u^0) \quad \text{et} \quad u^0 = \frac{H - \zeta}{kT}.$$

Lorsque aussi le champ électrique est faible, f^1 satisfait, compte tenu des abréviations

$$C = \vec{F}_1\vec{C}_1 + \vec{F}_2\vec{C}_2, \qquad \vec{F}_1 = \vec{E} - \frac{1}{e}\left(\frac{d\zeta}{dT} - \frac{\zeta}{T}\right)\vec{\nabla}_r T, \qquad \vec{F}_2 = -\frac{1}{T}\vec{\nabla}_r T,$$

$$C_p = \{f^0, \vec{r}_p\}, \qquad \vec{r}_1 = e\vec{r} \quad \text{et} \quad \vec{r}_2 = H\vec{r} = \frac{1}{2}\left(H\vec{r} + \vec{r}H\right),$$

à l'équation linéarisée suivante :

$$\frac{\partial f^1}{\partial t} + C + \{ H, f^1 \} = 0. \qquad (2)$$

Pour $t = -\infty$ on impose $\vec{E} = \vec{\nabla}_r T = 0$ et $f^1 = 0$.

Nous trouvons les relations quantiques correspondantes en faisant, d'après le principe de correspondance la substitution

$$A \to \hat{A}, \qquad \{ A, B \} \to i[\hat{A}, \hat{B}] = i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}).$$

Le chapeau indique que la grandeur est un opérateur. La fonction $f(u)$ sera remplacée de façon naturelle par l'opérateur $f(\hat{u}) = (e^{\hat{u}} + 1)^{-1}$. Nous considérons le gradient de la température $\vec{\nabla}_r T$ comme grandeur macroscopique.

La forme quantique pour l'équation (2) a pour solution

$$\hat{f}^1 = -i \int_{-\infty}^{t} e^{i\hat{H}(t_1 - t)} \hat{C} e^{-i\hat{H}(t_1 - t)} dt_1. \qquad (3)$$

Le courant électrique macroscopique $\vec{J}_1$ et le courant de chaleur $\vec{J}_2$ sont les valeurs moyennes des opérateurs $\hat{\vec{j}}_p = \hat{\vec{r}}_p$ et $\vec{J}_p = Tr \{ \hat{\vec{j}}_p \hat{f}^1 \}$.

L'équation (3) donne $J_p = \sum_q L_{pq} F_q$, avec

$$(4) \quad \begin{cases} L_{pq} = -i \int_0^{\infty} Tr \{ \hat{\vec{j}}(t) [\hat{f}^0, \hat{\vec{r}}_q] \} dt & (p, q = 1, 2) \\ \text{et} \quad \hat{\vec{j}}_p(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{\vec{j}}_p e^{-i\hat{H}t}. \end{cases}$$

Les équations (4) sont les variantes pour un électron des formules de Kubo pour les coefficients de transport [2].

Nous supposons maintenant suffisamment faible le couplage entre les électrons et les centres de dispersion et nous développons les opérateurs en puissances de g :

$$\hat{f}^a = \hat{f}^0 + \hat{f}^1 + \ldots, \qquad \hat{f}^0 = \hat{f}(\hat{u}^0), \qquad \hat{u}^0 = \frac{\hat{H}_0 - \zeta}{kT}; \qquad \hat{C} = \hat{C}^{(0)} + \hat{C}^{(1)} + \ldots$$

Pour les concentrations des centres de dispersion suffisamment faibles, le temps de relaxation sera sensiblement plus grand que le temps de collision. Sous ces conditions nous obtenons, en écrivant l'équation (2) sous forme d'une équation intégrale, en réintroduisant celle-ci dans l'équation (2) et après avoir pris la moyenne sur la distribution des centres de dispersion, l'équation de transport du type de Markoff suivante:

$$\frac{\partial \hat{f}^1}{\partial t} + i[\hat{H}_0, \hat{f}^1] + i\hat{C}^{(0)} + \Omega[\hat{f}^1] = \Omega[\hat{\varphi}] - i\hat{C}^{(2)}. \qquad (5)$$

Ω est l'opérateur de choc au sens de la mécanique quantique; dans la représentation qui diagonalise $\hat{H}_0$ et, par conséquent, $\hat{f}^0$, $\hat{H}_0|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle$, $\hat{f}^0|\alpha\rangle = f^0_\alpha|\alpha\rangle$, on a

$$(6)\qquad (\Omega[\hat{f}^1]_{\alpha\beta} = 2\pi N \sum_{\gamma\delta\vec{q}} \Big\{ \left(V_{\vec{q}\,\alpha\gamma} V_{-\vec{q}\,\gamma\delta} f^1_{\delta\beta} - V_{\vec{q}\,\alpha\gamma} f^1_{\gamma\delta} V_{-\vec{q}\,\delta\beta}\right) \delta_+(\omega_{\beta\gamma}) - \left(V_{\vec{q}\,\alpha\gamma} f^1_{\gamma\delta} V_{-\vec{q}\,\delta\beta} - f^1_{\alpha\gamma} V_{\vec{q}\,\gamma\delta} V_{-\vec{q}\,\delta\beta}\right) \delta_+(\omega_{\delta\alpha}) \Big\},$$

avec

$$v(\vec{r} - \vec{R}_J) = \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}}(\vec{r})\, e^{-i\vec{q}.\vec{R}_J}, \qquad V_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{v(\vec{r})}{V_0} e^{i\vec{q}.\vec{r}}, \qquad \omega_{\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta,$$

$$\delta_+(\omega) = \frac{1}{2}\left[\delta(\omega) - P\frac{1}{i\pi\omega}\right], \qquad \hat{\gamma} = \vec{F}_1.\hat{\vec{\gamma}}_1 + \vec{F}_2.\hat{\vec{\gamma}}_2,$$

$$\vec{\gamma}_{p\alpha\beta} = \frac{f^0_{\alpha\beta}}{\omega_{\alpha\beta}} \vec{r}_{p\alpha\beta} \qquad \text{et} \qquad f^0_{\alpha\beta} = f^0_\alpha - f^0_\beta.$$

Le terme $\Omega[\hat{\gamma}]$ décrit l'action du champ électrique et du gradient de température sur le mécanisme du choc. Il est prépondérant si le champ magnétique est si fort que l'inverse de la fréquence cyclotronique mc/eB et le temps de choc sont du même ordre de grandeur. En l'absence du champ magnétique, l'équation (5) devient l'équation de Boltzmann-Bloch

$$(7)\qquad \frac{\partial f^1_{\vec{k}}}{\partial t} = \vec{\nabla}_k f^0 \left[\left(\frac{d\zeta}{dT} - \frac{\zeta}{T} + \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{T}\right)\vec{\nabla}_r T - e\vec{E}\right] + N \sum_{\vec{k}'} \left|\frac{v(\vec{k} - \vec{k}')}{V_0}\right|^2 \delta(\omega_{\vec{k}.\vec{k}'}) \left(f^1_{\vec{k}} - f^1_{\vec{k}'}\right)$$

pour la fonction de distribution $f^1_k(t) = \langle \vec{k} | \hat{f}^1(t) | \vec{k}' \rangle$.

Nous obtenons une équation de transport semi-classique établie par Andreev et Kosevich ([3]), si nous négligeons *ad hoc* $\vec{F}^2.\hat{\vec{C}}^{(0)}_2$ et la partie non diagonale de $\hat{\gamma}$ dans l'équation (5).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) J. HAJDU, *Canad. J. Phys.*, 41, 1963, p. 533; ici, on trouvera d'autres références.

([2]) R. KUBO, M. YOKOTA et S. NAKAJIMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 1203; G. V. CHESTER et A. THELLUNG, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 1005.

([3]) V. V. ANDREEV et A. M. KOSEVICH, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 12, 1961, p. 517.

(*Institut Henri Poincaré, Paris*
et *Institut de Physique théorique*
de l'Université de Gœttingen, Allemagne.)

THERMODYNAMIQUE. — *Conséquences pratiques du choix de la théorie de limitation de la somme d'états électroniques sur le calcul des propriétés thermodynamiques de l'hydrogène partiellement ionisé.* Note (*) de MM. **Pierre Fauchais** et **Numa Manson**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les propriétés thermodynamiques (la concentration électronique, l'enthalpie et l'entropie) du système formé d'électrons, d'atomes neutres et ionisés d'hydrogène, assimilé à un mélange de gaz parfaits en équilibre thermodynamique, ont été calculées en tenant compte de cinq des théories de limitation de la somme d'états électroniques. Aux températures et pressions respectivement de 8 000 à 25 000°K et 0,01 à 70 atm, une des théories (Gurvich et Kvlividze), qui permet d'éviter certains calculs itératifs, conduit à des résultats dont l'incertitude relative est inférieure à quelques pour-cent.

Les calculs à effectuer pour déterminer les propriétés thermodynamiques usuelles de gaz mono ou polyatomiques en équilibre à très haute température (supérieure par exemple à 8 000 ou 12 000°K dans le cas de l'hydrogène) sont dans leur principe identiques à ceux, maintenant couramment exécutés dans le cas de mélanges de gaz parfaits aux températures de 2 000 à 5 000°K [*cf.* (1)]. Toutefois, par suite de l'ionisation, même pour un système globalement électriquement neutre, il y a lieu de tenir compte d'interactions qui ont pour effet, d'une part de modifier les niveaux énergé-

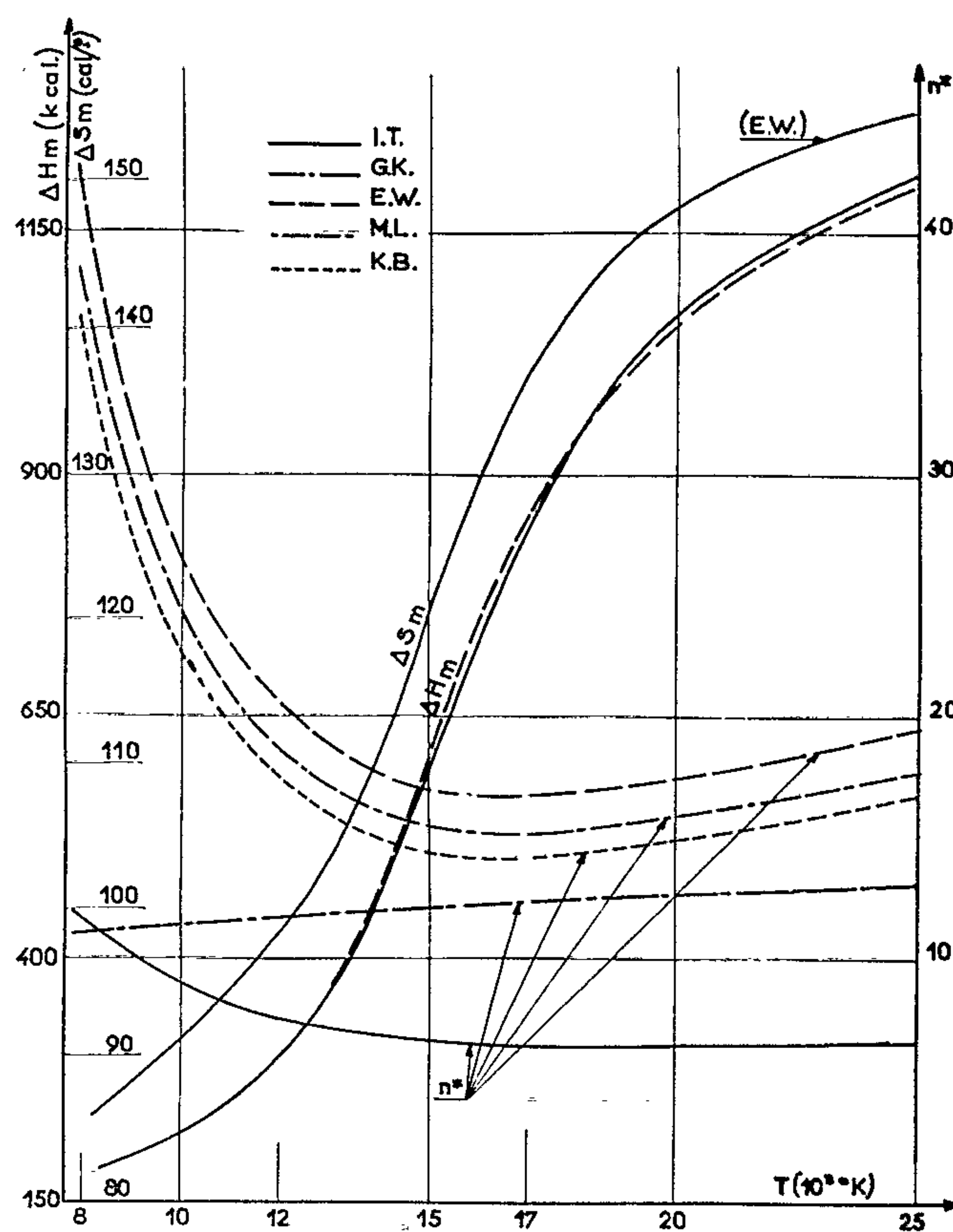


Fig. 1.

tiques des atomes et des molécules et de limiter les sommes d'états électroniques Z_{el}^{II} [(2) à (9)] et, d'autre part, d'interdire l'assimilation du système à un mélange de gaz parfaits [*cf.* (10) et (11)].

En toute rigueur ces effets sont liés, mais il est néanmoins possible d'apprécier leurs conséquences séparément.

Examinant les diverses théories [(2) à (9)] traitant de cette limitation, nous avons noté que la théorie (G. K.) (9) définit directement en fonction de p (en atmosphères) et de T(°K), la valeur maximale n^* du nombre quantique principal n par

$$n^* = 6{,}015\left(\frac{T}{p}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{1}$$

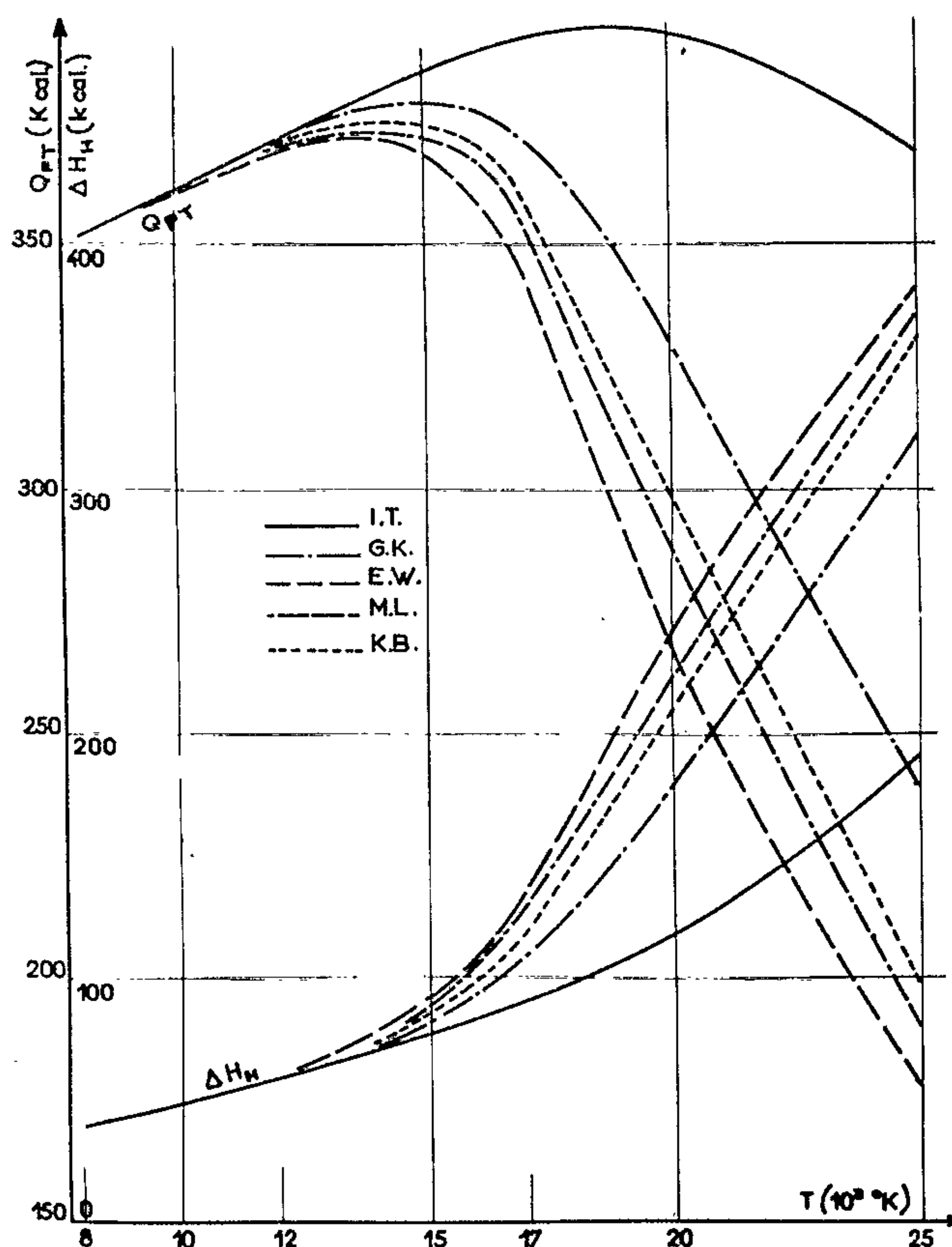


Fig. 2.

De ce fait et contrairement aux autres théories qui lient n^* à T et à la concentration électronique c_e, elle permet d'éviter des calculs itératifs et est par conséquent d'emploi plus simple.

Comme à notre connaissance, il n'existe pas de raisons particulières en faveur de l'une ou l'autre des autres théories, nous avons comparé les plus significatives : (KB) (6), (IT) (2), (EW) (5), (ML) (7) à la théorie (GK) (9).

Assimilant le système (12) $X_{II}H + X_{II^+}H^+ + X_{e^-}e^-$ à un mélange de gaz parfaits et tenant compte des données numériques de (14), nous avons déduit

des relations classiques qui lient la constante de l'équilibre $H \rightleftharpoons H^+ + e^- - Q_{pT}^{II}$ aux nombres de moles X_J, la concentration électronique

$$c_e = 7{,}49\cdot 10^{21}\,\frac{\sqrt[2]{a}}{\sqrt[2]{p Z_{el}^{II} + a} + \sqrt[2]{a}}\,\frac{p}{T}, \tag{2}$$

où

$$Z_{el}^{II} = \sum_{n=1}^{n^*} 2n^2 \exp\left[-\frac{E_0}{kT}\left(1-\frac{1}{n^2}\right)\right], \tag{3}$$

$$\mathrm{Log}_e\, a = \frac{312{,}26}{RT} - 14{,}245 + 2{,}5\,\mathrm{Log}_e\, T \tag{4}$$

puis, avec les expressions de n^* auxquelles aboutissent les théories de limitation précitées, obtenu des relations de la forme

$$\alpha p - \gamma = \sqrt[2]{p Z_{el}^{II} + \beta}, \tag{5}$$

où α, β et γ sont des fonctions de n^* et de T. Ces relations permettent d'établir pour chacune de ces théories, des graphiques $p = f(n^*)$ à T constante et par conséquent de déterminer c_e, puis les X_J.

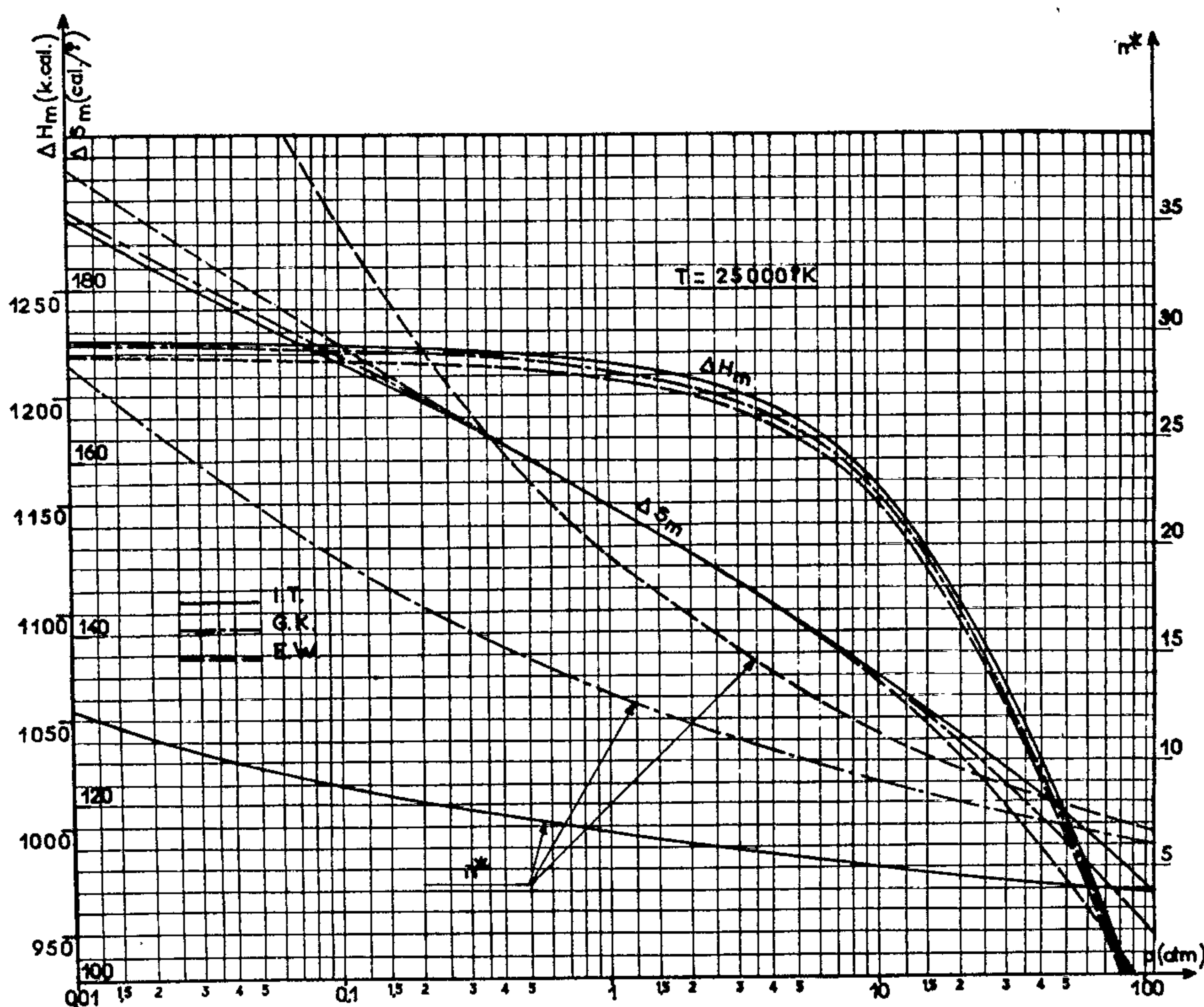


Fig. 3.

Le calcul de l'enthalpie d'ionisation Q_{p1}^{II}, de l'enthalpie ΔH_m et de l'entropie ΔS_m du mélange rapportées à l'état de référence $p_0 = 1$ atm, $T_0 = 0°K$ s'effectue ensuite à l'aide des relations (23) et (25) de ([11]).

De tels calculs faits d'abord pour $p = 1$ atm et $8\,000 \leqq T \leqq 25\,000^{\circ}K$ nous ont montré que les cinq théories : (KB), (IT), (EW), (ML) et (GK) conduisent à des valeurs de n^* très différentes sans qu'il en résulte des différences, par rapport à une valeur moyenne, supérieures à 3 % pour l'enthalpie ΔH_m et l'entropie ΔS_m du système (*fig.* 1). Par contre, ces différences augmentent rapidement avec T en ce qui concerne l'enthalpie ΔH_{II} de l'hydrogène atomique et l'enthalpie Q^{II}_{pT} d'ionisation (*fig.* 2) et atteignent à 25 000° respectivement 67 et 70 %.

D'autres calculs effectués en vue de préciser l'influence de la pression sur les écarts dans le cas des deux théories extrêmes (IT) et (EW) et celle (GK) ont abouti à des constatations analogues (*fig.* 3).

Les propriétés du système peuvent donc être évaluées d'une façon relativement rapide et avec incertitude relative inférieure à quelques pour-cent en utilisant la théorie de la limitation de Z^{II}_{el} de Gurvich et Kvlividze [9].

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) G. Ribaud et N. Manson, *Équilibres physicochimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées*, éd. S. D. I. T. n° 294, Paris, 1954.

(2) D. R. Inglis et E. Teller, *Astrophys. J.*, 90, 1939, p. 434.

(3) H. A. Bethe, O. R. S. D. n° 369, Serial n° 171, 1942.

(4) A. Unsold, *Z. Astrophys.*, 1948, p. 355.

(5) G. Ecker et W. Weizel, *Ann. Phys.*, 1955-1956, p. 126 à 140.

(6) H. Kaeppler et G. Baumann, *Irreversible stochastic thermodynamics and the transport phenomena in a reacting plasma*, éd. Flugtechnick/Ernst von Olnhaussen, Stuttgart, 1956.

(7) H. Margenau et M. Lewis, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 594.

(8) B. M. Rosenbaum et L. Levitt, *Thermodynamic properties of hydrogen from room temperature to* 100 000°K (*N. A. S. A.*, Techn. Note D. 1107, Washington).

(9) L. V. Gurvich et V. A. Kvlividze, *Zh. Fiz. Khim.*, 35, 1961, p. 1672.

(10) D. P. Duclos et A. B. Cambel, *Progress in international research on thermodynamic and transport properties*, Acad. Press, New York and London, 1962, p. 601.

(11) J. Brossard, P. Fauchais et N. Manson, 3e *Colloque national du C. N. R. S. sur la Chimie des hautes températures*, éd. C. N. R. S., Paris, 1963, p. 39.

(12) Pour $T \leqq 8\,000\text{-}10\,000^{\circ}K$, la dissociation $H_2 \rightleftharpoons 2H$ est pratiquement terminée ($X_{H_2} \simeq 0$) [13].

(13) P. Fauchais, *Thèse 3e cycle*, Faculté des Sciences de Poitiers, octobre 1963.

(14) J. W. M. Dumond et E. R. Cohen, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 691.

(*Laboratoire d'Énergétique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ELECTRO-ACOUSTIQUE. — *Mesure de la puissance électrique transmise à un quartz générateur d'ultrasons. Détermination de son schéma équivalent à forte puissance.* Note (*) de MM. **Norbert Ségard**, **Jean Pouliquen** et **Gaston Vandecandelaere**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Mesure de la puissance électrique transmise à un quartz émetteur d'ultrasons. Étude de la résistance parallèle du quartz en fonction de la tension appliquée, de la température et de la fréquence.

Pour déterminer le rendement ultrasonore d'un quartz, il faut mesurer d'abord la puissance électrique haute fréquence qui lui est transmise; c'est le premier but de ce travail. En second lieu, nous avons pu vérifier que le schéma équivalent de ce quartz est indépendant de la puissance transmise.

Dans une Note précédente [1], nous avions proposé pour représenter ce quartz (générateur S. C. A. M. type L; fréquence de travail : 1 MHz), une résistance $R_p \simeq 200\ k\Omega$ shuntée par une capacité $C_0 = 40\ pF$; c'est une approximation du schéma classique de Watanabe [2]. La validité d'une telle représentation avait été établie à partir de mesures au Q-mètre qui, comme on le sait, met en jeu des puissances extrêmement faibles. Ces représentations s'étaient cependant avérées valables puisqu'elles avaient permis l'adaptation de ce quartz à différents générateurs. Depuis, des mesures au Q-mètre [3] ont été reprises par une méthode légèrement différente se prêtant à l'enregistrement et ont permis d'examiner, toujours à très faible puissance, l'influence du régime d'ondes et de différents paramètres expérimentaux sur la valeur de R_p. Un point cependant restait dans l'ombre : à une fréquence donnée, la résistance R_p était-elle totalement indépendante de la puissance fournie au quartz ? Les mesures que nous allons présenter donneront une réponse satisfaisante à cette question.

Problèmes posés par la mesure de la puissance transmise au quartz. — Pour déterminer cette puissance, il semblait *a priori* suffisant de mesurer la tension appliquée au quartz, le courant qui le traverse ainsi que le déphasage de ce dernier sur la tension. Quelques calculs très élémentaires à partir du schéma précédemment rappelé montrent que $\operatorname{tg}\varphi = \omega RC \simeq 50$ et que, dans ces conditions, pour prétendre à une précision de 2 % sur $\cos\varphi$ il faut pouvoir déterminer, soit φ, soit $\sin\varphi$ à 4.10^{-4} près puisque $\cos\varphi$ n'est pas directement mesurable. Ce qui invite évidemment à trouver une autre solution.

Nous avons songé à compenser la capacité C_0 du quartz par une inductance L de valeur adéquate. Il en résulte que la tension aux bornes de C_0R_pL est alors en phase avec le courant et la mesure est facilitée. Effectivement, il est nécessaire d'ajouter aux bornes de cet ensemble une capacité γ pour réaliser l'adaptation du quartz au générateur. Ceci nous amène au schéma de la figure 1.

Le courant traversant la branche principale est mesuré par un thermocouple T et la différence de potentiel $V_N - V_M$ par un voltmètre électronique précédé d'un diviseur capacitif au 1/1000, sous vide. L'inductance L est réglable. Sa valeur est déterminée par le minimum du courant i traversant T. Ce courant variant dans de très larges proportions, il est nécessaire de disposer d'un jeu de thermocouples.

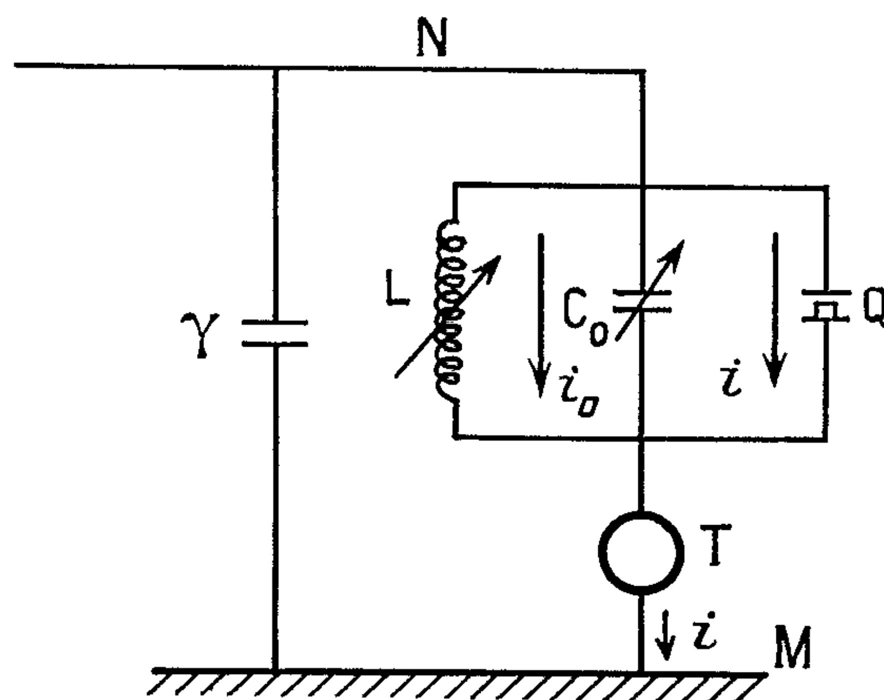


Fig. 1.

L'inductance L n'est pas parfaite et par conséquent présente une résistance parallèle r_p, ce qui fausse le courant qu'on se propose de mesurer; pour déterminer ce courant i_0 traversant L, on déconnecte le quartz et l'on rétablit l'accord du circuit bouchon LC_0. Le thermocouple mesure alors i_0. Cette méthode tient d'ailleurs compte de toutes les pertes éventuelles de C_0 si celles-ci sont constantes.

La puissance fournie au quartz est donnée évidemment par $V(i - i_0)$ et la résistance R_p par $V/(i - i_0)$. Ces mesures sont rendues délicates par l'acuité de la résonance du circuit LC_0. La moindre variation de fréquence ou de capacité fausse l'accord et i croît démesurément au point de devenir fatal au thermocouple. Pour éviter tous les effets parasites, nous avons dû enfermer le quartz et ses circuits annexes dans une cage de Faraday.

Les thermocouples présentant des sensibilités trop faibles pour des courants de quelques milliampères ont été remplacés avantageusement par une résistance blindée R_b de 50 Ω, aux bornes de laquelle nous mesurons

la tension. Un calcul simple montre que si la tension appliquée à notre circuit comporte 1 % d'harmoniques le courant traversant la résistance R_b peut être doublé. Nous avons dû éliminer ces harmoniques à l'aide d'un filtre interposé entre R_b et l'appareil de mesure et dont l'affaiblissement est connu.

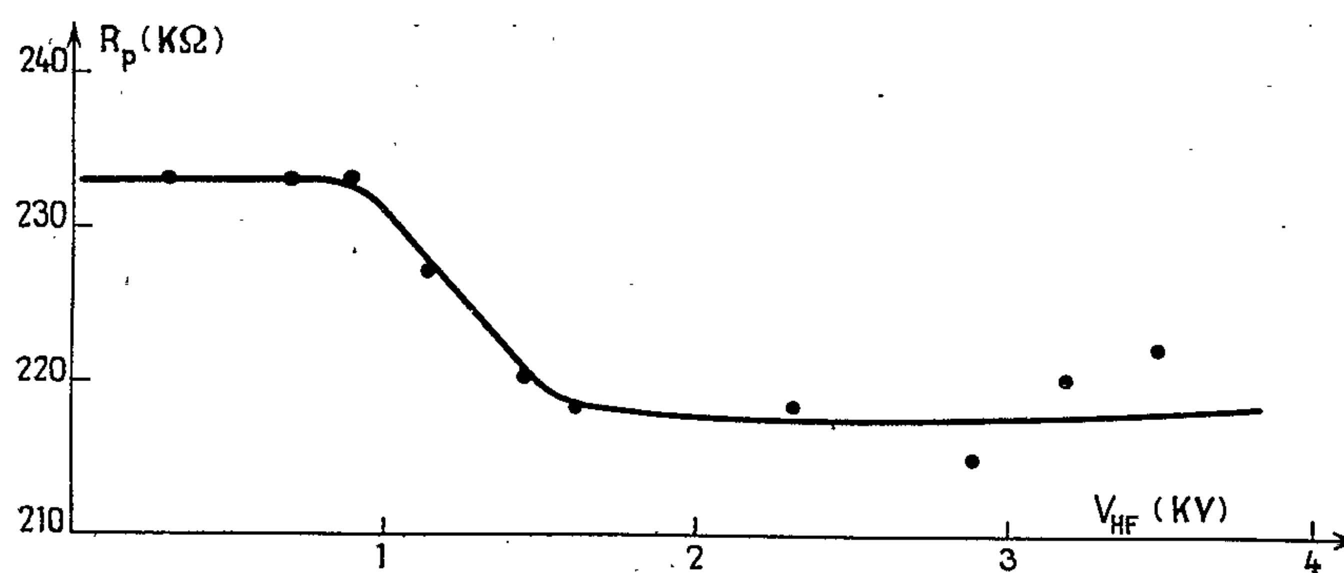
Mesures : *En ondes stationnaires.* — Ces ondes sont obtenues en disposant un réflecteur flottant parallèlement au quartz. Les mesures de i sont assez peu reproductibles dans le temps. Les causes perturbatrices sont nombreuses. Le régime d'ondes stationnaires dépend entre autres de la distance réflecteur-quartz exprimée en longueur d'onde. Or, cette quantité varie, soit à cause de l'évaporation, soit à cause de l'état différent de mouillage des parois, soit par élévation de la température de l'eau qui modifie la célérité des ultrasons et par conséquent la longueur d'onde.

On peut cependant étudier les différents régimes d'ondes stationnaires en laissant s'écouler lentement l'eau du vase et en enregistrant le courant i (son minimum correspond à un régime d'ondes stationnaires quasi pur).

Une dernière cause perturbatrice est l'influence des gaz dissous dans l'eau et qui se dégagent sous l'effet de la cavitation. On y remédie partiellement en utilisant de l'eau dégazée.

En ondes progressives. — Ce régime est obtenu en revêtant les parois d'absorbant de façon à réaliser une salle sourde. L'eau du vase est toujours dégazée. Ici, cette fois, les mesures sont bien reproductibles.

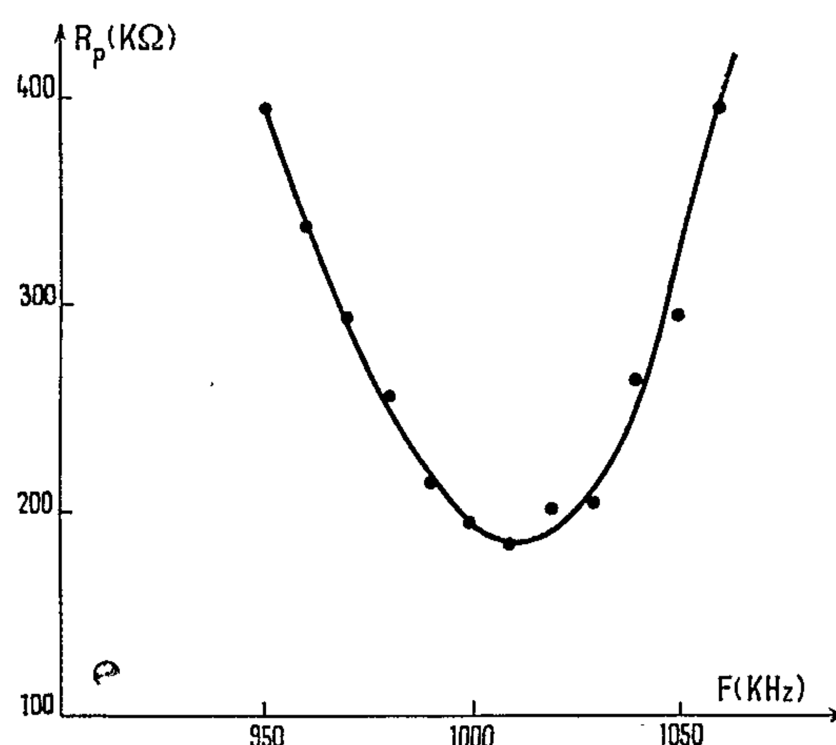
Résultats : *En ondes progressives.* — A fréquence fixe des mesures de R_p en fonction de la tension ont été réalisées.



Courbe 1.

On constate alors que R_p est constant jusqu'à la tension pour laquelle la cavitation apparaît. R_p décroît ensuite régulièrement, puis redevient à peu près constant. La diminution de R_p s'explique par les perturbations subies par les ondes du fait des bulles de vapeur apparues à cause de la cavitation (courbe 1).

A fréquence variable, les autres paramètres étant fixés, on retrouve une courbe classique qui montre que le quartz résonne mais est fortement amorti par sa charge acoustique (courbe 2).



Courbe 2.

Enfin, à tension d'excitation et à fréquence fixes, nous avons fait varier la température jusqu'à 30°C. Au-dessus de l'ambiante, on constate alors que la résistance parallèle du quartz ne varie pas puisque les variations de R_p sont aléatoires et inférieures à 1,8 %.

En ondes stationnaires. — Des enregistrements que nous avons réalisés, on peut tirer deux sortes de renseignements. D'abord, la résistance minimale que présente le quartz : c'est dans ce cas que le quartz absorbe le plus de puissance, les ondes réfléchies sur lui sont en opposition avec celles qu'il émet. D'autre part, la résistance maximale, obtenue dans le cas contraire c'est-à-dire quand le quartz reçoit des ondes réfléchies en phase avec celles qu'il émet : le quartz absorbe à ce moment le minimum de puissance.

Il faut remarquer que la valeur de la résistance parallèle obtenue en ondes progressives est toujours comprise entre les valeurs maximales et minimales obtenues en ondes stationnaires.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) N. Ségard, J. Pouliquen et G. Posselle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1744.
(2) Y. Watanabe, *Electr. Nachr. Technik*, 5, 1928, p. 45.
(3) N. Ségard, A. Defebvre et P. Wallez, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 526.

(*Laboratoire de la Faculté libre des Sciences de Lille et Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I. S. E. N.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Dispositif de mesure du coefficient Peltier et de la conductivité thermique des métaux et semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Jean-Luc Macqueron**, **Gilbert Sinicki** et **René Bernard**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Deux fluxmètres mesurent les échanges thermiques se faisant entre les jonctions d'un circuit thermoélectrique cuivre-échantillon-cuivre et un bloc isotherme. Ce dispositif simple pourvu d'enroulements de compensation et d'étalonnage par effet Joule, permet des mesures absolues et précises du coefficient Peltier et de la conductivité thermique de matériaux de dimensions restreintes. Le gradient thermique dans l'échantillon ne dépasse pas 1/500 °C/mm.

Les caractéristiques thermoélectriques d'un matériau sont généralement obtenues par la mesure du coefficient de Seebeck α [(1) à (4)]. Les méthodes employées consistent à créer une différence de température entre les jonctions du thermoélément par application d'un gradient thermique important. De ce fait, et compte tenu de la difficulté de la détermination locale des températures, les résultats sont entachés d'erreurs systématiques. De nombreuses mesures de conductivité thermique de matériaux semi-conducteurs sont basées sur la connaissance de leur pouvoir thermoélectrique [(1), (5), (6), (7)]. Pour le déterminer avec précision, nous avons mis au point le dispositif schématisé sur la figure ci-après.

L'échantillon est serré entre deux cônes de cuivre rigoureusement symétriques. Cet ensemble constitue un thermoélément dans lequel nous pouvons faire circuler un courant. Chaque cône, muni d'un enroulement résistant, est relié thermiquement par l'intermédiaire d'un fluxmètre à un bloc isotherme. Les fluxmètres sont constitués par des piles thermoélectriques à semi-conducteurs et donnent dans nos conditions d'emploi une force électromotrice proportionnelle au flux qui les traverse (65 μV/mW). Les enroulements résistants sont placés aussi près que possible des jonctions de façon à ce que les chemins thermiques résistance-jonction et résistance-fluxmètre soient très différents.

Lorsqu'un courant I passe dans le thermoélément, les flux Φ_1 et Φ_2 traversant en régime permanent les deux fluxmètres sont respectivement :

$$\Phi_1 = \pi I - \varphi + R_1 I^2$$
$$\Phi_2 = -\pi I + \varphi + R_2 I^2,$$

π étant le coefficient Peltier de l'élément et φ le flux thermique dans l'échantillon. Les résistances R_1 et R_2 comprennent les résistances de contact aux jonctions ainsi que celles des divers éléments du circuit.

En créant près de la jonction froide une puissance de compensation W telle que $\Phi_1 = \Phi_2$, les égalités ci-dessus se réduisent à

$$W = 2\pi I - 2\varphi' + (R_1 - R_2) I^2.$$

L'égalité des flux Φ_1 et Φ_2 entraîne en première approximation ([8]) l'égalité des températures aux deux jonctions et par conséquent un flux φ' nul dans l'échantillon. Pour éliminer le terme $(R_1 - R_2) I^2$, il suffit d'inverser le sens du courant et d'effectuer la compensation par une puissance W' près de la nouvelle jonction froide. Le bilan énergétique s'écrit :

$$W' = 2\pi I + (R_2 - R_1) I^2,$$

d'où

$$W + W' = 4\pi I.$$

Les mesures de W, W′ et I nous permettent de déterminer π et par conséquent $\alpha = \pi/T$, T étant la température de l'échantillon que l'on

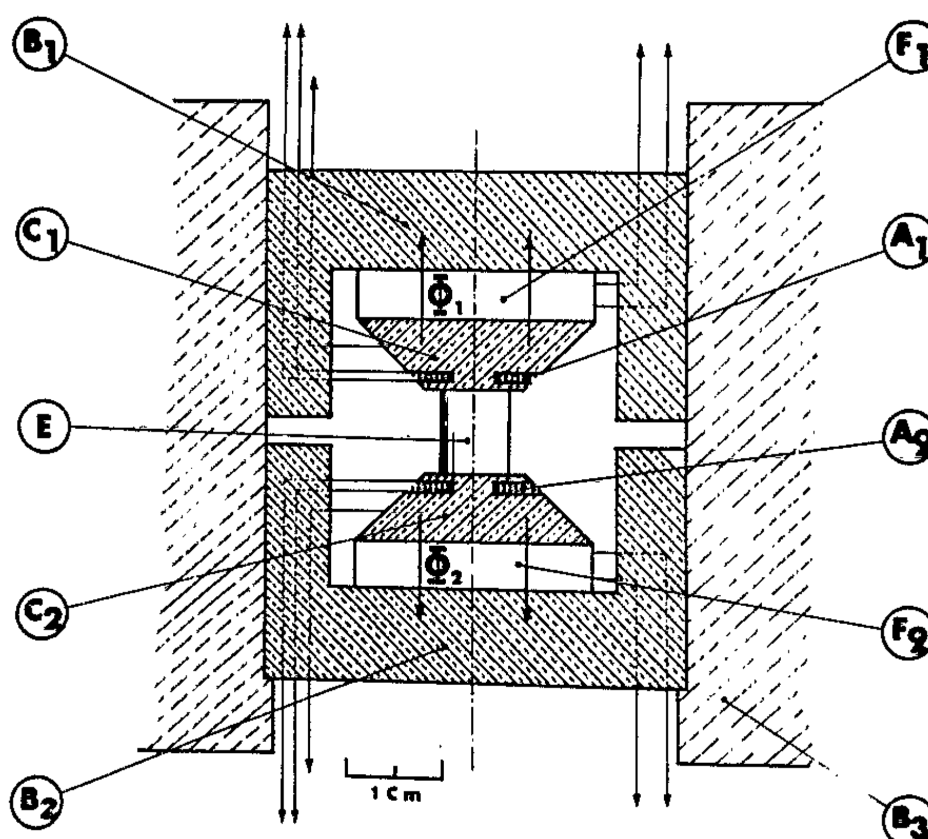


Schéma de l'appareil.
E, échantillon; C_1, C_2, cônes en cuivre; F_1, F_2, fluxmètres; A_1, A_2, enroulements résistants; B_1, B_2, B_3, blocs isothermes.

peut confondre avec celle du bloc isotherme. L'égalité des flux est vérifiée par l'intermédiaire des fluxmètres montés en opposition. Chacun fournit une différence de potentiel telle que

$$e_1 = k_1 \Phi_1 \quad \text{et} \quad e_2 = k_2 \Phi_2,$$

k_1 et k_2 étant des coefficients de proportionnalité caractéristiques de chaque pile thermoélectrique. Ils sont choisis égaux, mais si un écart subsiste, la méthode reste néanmoins valable ([8]).

Avec le même dispositif, la mesure de la conductivité thermique se fait par les méthodes usuelles appliquées aux semi-conducteurs [([1]), ([7])]. Connaissant les caractéristiques géométriques de l'échantillon, il suffit de déterminer le flux φ qui le traverse ainsi que la différence de température ΔT entre ses extrémités. Pour obtenir ces deux grandeurs, une puissance Joule W est créée dans un des enroulements. La différence de

potentiel aux bornes des deux fluxmètres est $E = k(W - 2\varphi)$, la tension donnée par le thermoélément étant

$$e = \alpha \Delta T = \frac{\pi}{T} \Delta T.$$

Le coefficient k est fourni par une mesure préliminaire consistant à étalonner l'appareillage sans échantillon. Dans ces conditions, la même puissance W engendre une force électromotrice $E' = kW$. La conductance $\varphi/\Delta T$ du matériau est définie par les seules déterminations de W, E, e et E'. Pour effectuer les mesures, les courants utilisés varient de 5 à 300 mA suivant les caractéristiques thermoélectriques de l'échantillon. La faible constante de temps de l'appareil (100 s) permet d'atteindre le régime permanent en moins de 10 mn. L'incertitude sur la mesure de α avec ce dispositif est inférieure à 1 % pour les échantillons à fort pouvoir thermoélectrique; elle atteint 5 % dans les cas défavorables (par exemple : fer Armco).

La précision sur la mesure de la conductance varie de 4 à 8 % pour ces mêmes matériaux. Le gradient de température dans l'échantillon ne dépasse pas 1/500 °C/mm, ce qui permet de négliger toute perte par échange superficiel. Un aspect intéressant de la méthode réside dans le fait que les résultats sont dans de larges proportions indépendants de la forme et des dimensions de l'échantillon ($30 < S < 130\ mm^2$; $4 < L < 20$ mm). Ce dispositif fonctionne sous vide élevé à condition qu'un bon contact thermique soit assuré aux jonctions par un film de graisse. Le domaine d'utilisation de cette méthode est limité actuellement entre — 20 et + 100°C par les caractéristiques des fluxmètres employés. Elle permet des mesures rapides sur des échantillons de forme quelconque sans aucune altération de ceux-ci, ce qui est avantageux pour un contrôle de fabrication.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) T. C. HARMAN, J. H. CAHN et M. J. LOGAN, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 9, 1959, p. 1351-1359.
(2) TESTARDI et MC CONNEL, *Rev. Sc. Instrum.*, U. S. A., 32, n° 9, 1961, p. 1067-1068.
(3) G. J. B. CRAWFORD, *Rev. Sc. Instrum.*, U. S. A., 32, n° 3, 1961, p. 353-354.
(4) J. E. IVORY, D. J., *Rev. Sc. Instrum.*, U. S. A., 33, n° 9, 1962, p. 992-993.
(5) MC NEILL, D. J., *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, n° 2, 1963, p. 113-116.
(6) F. E. SIMON, R. T. BATE et E. H. LOUGHER, *J. Appl. Phys.*, U. S. A., 31, n° 12, 1960, p. 2160-2164.
(7) G. WEILL, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 3, 1962, p. 15-20 A.
(8) J.-L. MACQUERON et G. SINICKI, à paraître.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Physique.*)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Effet Bloch-Siegert en « résonance rotatoire »*. Note (*) de Mlle **Geneviève Lhote**, MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit une expérience de « résonance rotatoire » sur un charbon paramagnétique qui permet de mettre en évidence l'effet Bloch-Siegert.

On observe l'effet Bloch-Siegert ([1]) lorsqu'on réalise une expérience de résonance magnétique dans un champ magnétique directeur constant H_0 dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que l'amplitude $2H_1$ du champ de radiofréquence $2H_1 \cos \omega t$ dirigé perpendiculairement à H_0 qui induit des transitions dans le système de spins considéré. Cet effet dû à la deuxième composante tournante du champ de radiofréquence consiste essentiellement en un déplacement de la fréquence de résonance $\omega_0^{(0)}$ qui est relié à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron, par l'expression

$$\omega_0^{(0)} \simeq \omega_0 \left[1 + \left(\frac{H_1}{2H_0} \right)^2 \right] \qquad (1)$$

et en l'apparition de résonances supplémentaires [([2]), ([3])] à la fréquence $\omega_0^{(n)} \simeq \omega_0/(2n+1)$, où n est un entier de 0 à l'infini. On ne s'intéressera dans ce qui suit qu'aux résonances se produisant aux fréquences $\omega_0^{(0)}$ et $\omega_0^{(1)} \simeq \omega_0/3$. L'effet Bloch-Siegert n'est observable que lorsque le rapport H_1/H_0 est de l'ordre de l'unité, c'est-à-dire lorsque le champ directeur est faible. Le but de la présente Note est de montrer que les expériences de « résonance rotatoire » peuvent être assimilées, à certains égards, à des expériences de résonance ordinaire en champ faible.

1. *Observation de la résonance rotatoire.* — On sait que dans les expériences de résonance rotatoire ([4]), par suite de l'existence d'une température de spin dans le système tournant, le moment magnétique moyen $\langle \vec{M} \rangle$ du système de spins est aligné suivant le champ effectif $\vec{H}_{\text{eff}} = [H_0 - (\omega/\gamma)]\vec{k} + H_1\vec{i}$, $\vec{k}$ et $\vec{i}$ étant respectivement les vecteurs unitaires de la direction Oz du champ H_0 et de la direction Ox du champ tournant de radiofréquence lorsqu'on considère le trièdre tournant habituel. Pour observer la « résonance rotatoire » on se place dans les conditions de résonance classiques où $\omega = \gamma H_0$ ($H_0 \simeq 3\,000$ gauss) de manière à ce que le champ effectif H_{eff} soit confondu avec le champ tournant $H_1\vec{i}$ à la fréquence ω. La valeur moyenne du moment magnétique $\langle \vec{M} \rangle$ est alors très peu différente de zéro $\left(\langle \vec{M} \rangle \simeq \chi_0 H_1 \vec{i}\right.$ où χ_0 est la susceptibilité statique$\left.\right)$, mais la dérivée de $\langle M \rangle$ par rapport à H_0, $[d\langle M \rangle/dH_0]_{\omega=\gamma H_0}$ est maximale. Si l'on applique un champ sinusoïdal $2H_m \cos \omega_m t$ dans la direction de H_0, ce champ jouera dans le référentiel tournant le même rôle que le champ de

radiofréquence $2H_1 \cos \omega t$ dans le référentiel fixe, et l'on observera une diminution de la valeur de la dérivée $[d \langle M \rangle / dH_0]_{\omega=\gamma H_0}$ lorsque la condition de résonance rotatoire $\omega_m = \omega_1^{(0)} \simeq \gamma H_1$ sera réalisée ([4]), le champ H_1 étant l'analogue dans le référentiel tournant du champ H_0 dans le référentiel fixe. Étant donné que H_1 est en général de l'ordre du gauss, une expérience de « résonance rotatoire » peut bien s'interpréter comme une expérience de résonance à bas champ et l'on doit s'attendre à pouvoir observer l'effet Bloch-Siegert.

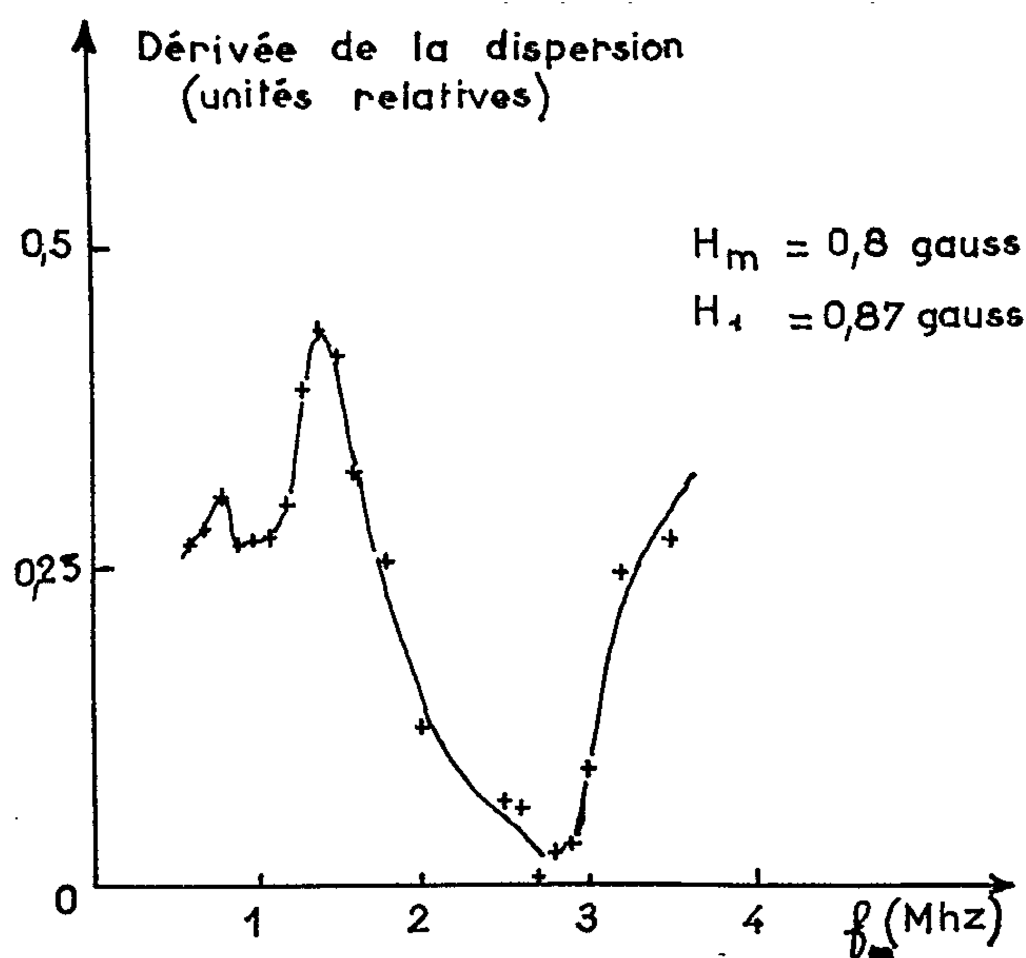


Fig. 1.

2. *Résultats expérimentaux.* — *a.* On a tout d'abord cherché à observer les « résonances rotatoires » correspondant aux valeurs $\omega_1^{(0)} \simeq \gamma H_1$ et $\omega_1^{(1)} \simeq \gamma H_1/3$ de ω_m, fréquence du champ sinusoïdal appliqué suivant Oz, en utilisant comme échantillon un charbon de dextrose paramagnétique à raie de résonance étroite (largeur à mi-hauteur : 0,6 gauss). La figure 1 montre la courbe de résonance rotatoire obtenue en portant l'amplitude de la dérivée de la dispersion à la résonance $[d \langle M \rangle / dH_0]_{\omega=\gamma H_0}$ en fonction de la fréquence $f_m = \omega_m / 2\pi$ du champ sinusoïdal aligné suivant H_0. L'intensité du champ H_1 était de 0,87 gauss ce qui était suffisant pour établir une température de spin dans le système tournant.

Les fréquences $f_1^{(0)} = \omega_1^{(0)}/2\pi$ et $f_1^{(1)} = \omega_1^{(1)}/2\pi$ de résonance rotatoire correspondantes à la valeur du champ H_1 sont :

$$f_1^{(0)} = \frac{\gamma H_1}{2\pi} = 2{,}6 \text{ MHz},$$

$$f_1^{(1)} = \frac{1}{3} \frac{\gamma H_1}{2\pi} = 0{,}87 \text{ MHz}.$$

Ce sont les valeurs observées expérimentalement sur la figure 1. On remarquera que la largeur à mi-hauteur de la courbe de « résonance rotatoire »

principale est de l'ordre de 1 MHz, soit 0,3 gauss, ce qui représente bien la moitié de la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance ordinaire, ainsi que le laisse prévoir la théorie ([3]).

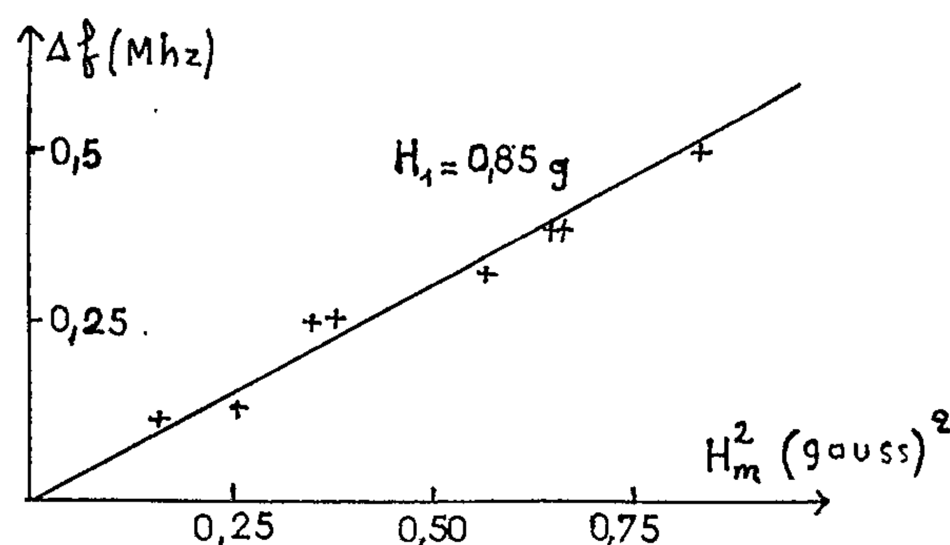


Fig. 2.

b. La fréquence de « résonance rotatoire » $\omega_1^{(0)}$ en présence d'effet Bloch-Siegert doit être reliée à la fréquence de Larmor dans le système tournant $\omega_1 = \gamma H_1$ par une relation analogue à la relation (1) si les hypothèses précédentes sont exactes. On doit donc avoir

$$\omega_1^{(0)} = \omega_1 \left[1 + \left(\frac{H_m}{2 H_1} \right)^2 \right]. \tag{2}$$

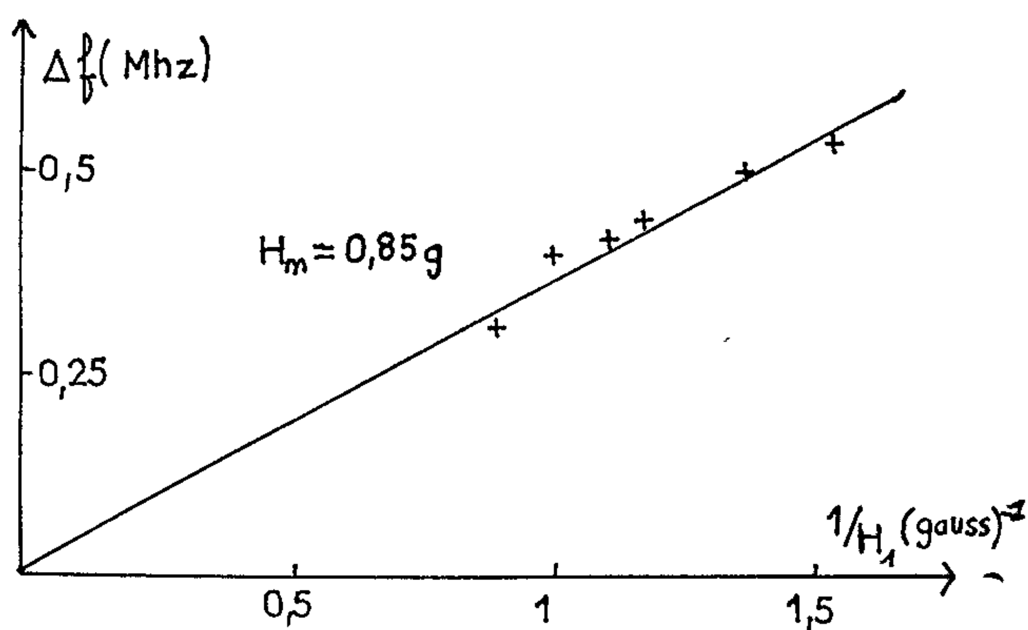


Fig. 3.

On a porté respectivement sur les figures 2 et 3 les variations du déplacement de la fréquence de résonance $\Delta f = (\omega_1^{(0)} - \omega_1)/2\pi$ en fonction d'une part de H_m^2, d'autre part de $1/H_1$. On voit expérimentalement que les variations de Δf sont linéaires respectivement par rapport à H_m^2 et par rapport à $1/H_1$ en accord avec la relation (2) qui se trouve vérifiée.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) F. Bloch et A. Siegert, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 522.
([2]) J. Winter, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 375.
([3]) A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
([4]) A. Redfield, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de l'Université de Besançon.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Phénomènes précurseurs d'ondes de choc intenses dans l'argon.* Note (*) de MM. **Pierre Valentin** et **Jean-Claude Leboucher**, transmise par M. Francis Perrin.

Les phénomènes précurseurs d'ondes de choc dans les gaz rares ont été observés par plusieurs expérimentateurs qui ont tous mentionné la présence d'électrons à des distances notables devant l'onde. Ces électrons seraient véhiculés par diffusion pour Weymann ([1]) et Pipkin ([2]), créés par choc sur les parois d'atomes excités sur un niveau métastable pour Gloersen ([3]), et photoionisation des parois métalliques pour d'autres expérimentateurs.

Les résultats des expériences décrites ici ne semblent pas favorables à cette dernière hypothèse et mettent en évidence la présence d'électrons et d'ions dans le phénomène précurseur.

Les présentes expériences ont été effectuées sur le tube de choc au Commissariat à l'Énergie Atomique ([4]). Rappelons seulement que la chambre basse pression, de section droite 60×60 mm, est métallique (acier C 35). Elle est remplie d'argon, initialement sous une pression de 5 mm de mercure.

Les résultats donnés ici correspondent à des ondes de vitesse comprise entre 6 000 et 6 500 m/s.

Une première série de manipulations a consisté à mesurer le potentiel, V_E, d'une électrode seule à l'intérieur du tube. La figure 1 montre le schéma du dispositif expérimental et la forme de l'oscillogramme obtenu. Le balayage de l'oscillographe est déclenché par l'ouverture du diaphragme.

On observe d'abord un léger décrochement D, 100 à 200 μs après le début de la trace; des électrodes placées à différentes distances du diaphragme, au cours d'un même tir, indiquent que le phénomène responsable de ce précurseur se propage à très grande vitesse (sinon la vitesse de la lumière, au moins supérieure à 500 km/s).

On observe ensuite (région de D à R) une décroissance assez lente du potentiel, suivie d'une légère remontée R, précédant elle-même un pic négatif et une brusque croissance C du potentiel jusqu'à des valeurs positives. La région C correspond, d'après les résultats des manipulations de Weymann, d'un type voisin des nôtres, au passage de l'onde de choc au niveau de l'électrode.

Parallèlement, on observe un signal précurseur lumineux au niveau des électrodes, grâce à un photomultiplicateur 51 UVP.

En variant la nature des électrodes (Al, Cu, Zn, laiton), la nature des parois (acier, Al, Cu, Zn, isolant) sur 25 cm au niveau des électrodes, nous n'avons pas observé de différences notables de la forme du signal et de la grandeur du potentiel.

Une deuxième série d'expériences a été effectuée à l'aide du dispositif de la figure 2 déjà décrit dans de précédentes Notes [([5]), ([6])]. On mesure la tension V aux bornes d'une résistance connue R. On observe très

nettement l'effet d'une inversion de polarité de l'électrode isolée de la masse. La disparition du phénomène précurseur lorsque la tension E du générateur est de — 60 V montre très nettement la présence d'électrons jusqu'à une distance de l'ordre du mètre devant l'onde.

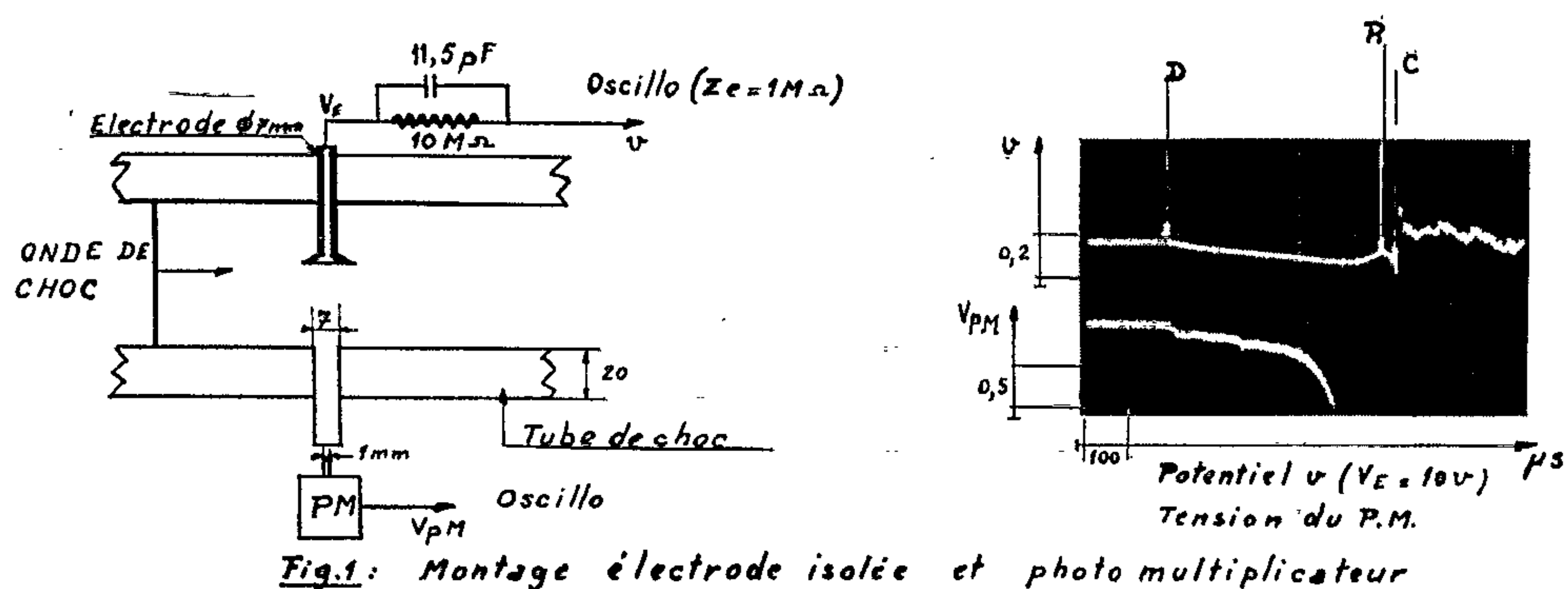


Fig. 1 : Montage électrode isolée et photo multiplicateur

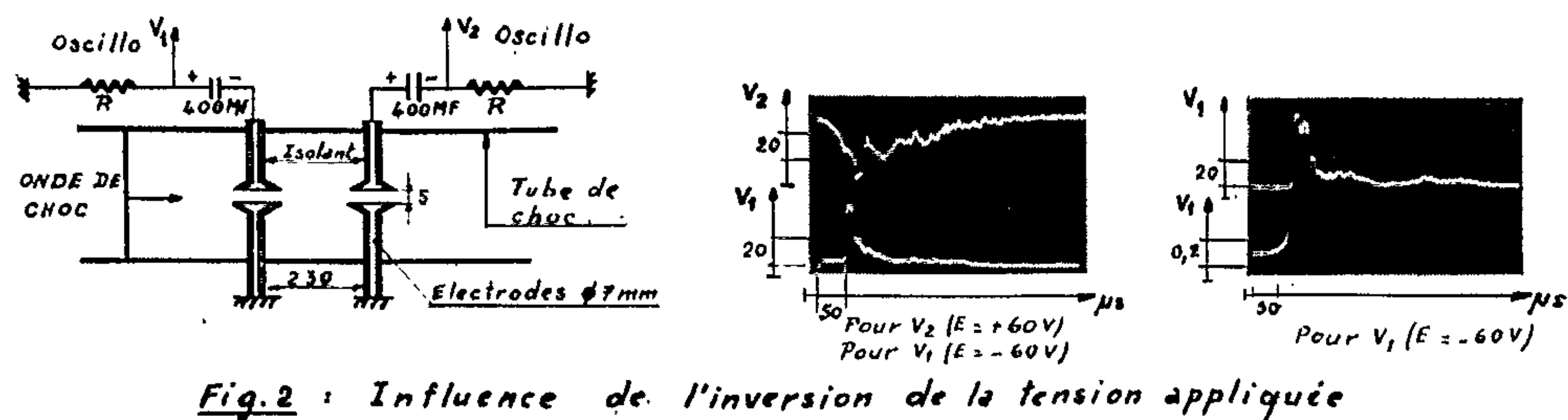


Fig. 2 : Influence de l'inversion de la tension appliquée

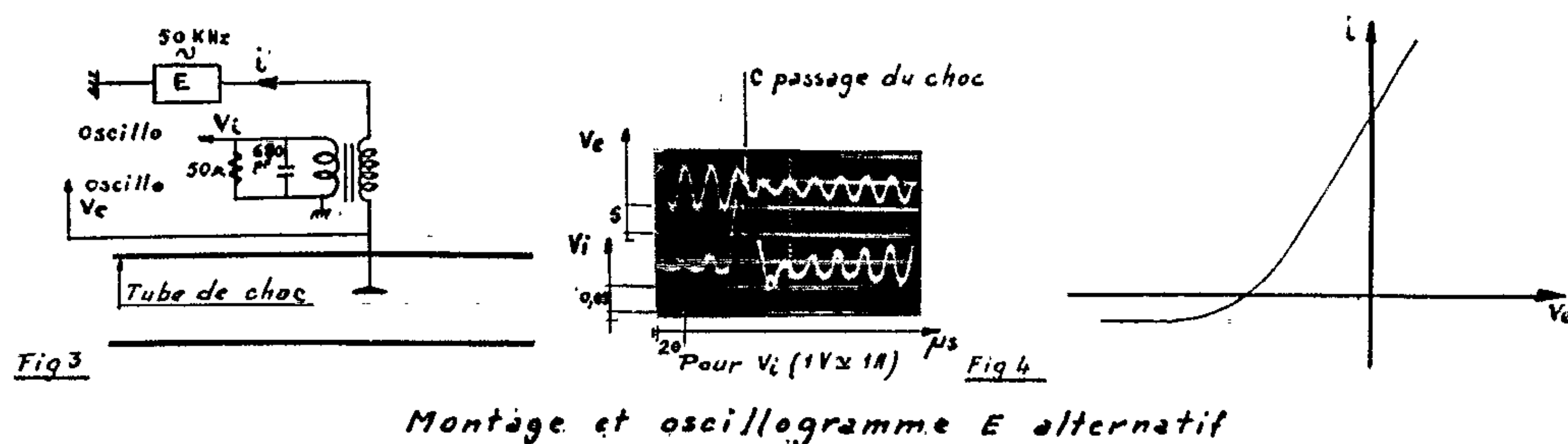


Fig 3 Fig 4

Montage et oscillogramme E alternatif

En réalité, en augmentant très notablement la sensibilité de l'oscillographe, le phénomène précurseur apparaît à nouveau lorsque E est négatif, sous forme d'un signal positif (*fig.* 2), sens correspondant à la traversée de la résistance R par un courant ionique, vers la masse. Le rapport du courant ionique (E = — 60 V) au courant électronique (E = + 60 V) étant de l'ordre du 1/100[e].

Afin d'éliminer l'hypothèse d'une ionisation par chocs électroniques entre les électrodes, nous avons fait des expériences analogues avec des potentiels moins élevés ($|E| = 8$ V et $|E| = 2$ V); elles confirment la

présence d'ions, ainsi que l'oscillogramme de la figure 3, obtenu en imposant une tension alternative de 50 kHz à l'électrode isolée de la masse. Les caractéristiques du courant de sonde i en fonction de la tension V_e de l'électrode i (V_e) ont l'allure indiquée sur la figure 4.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) H. D. WEYMANN, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 545.

(2) A. C. PIPKIN, *Phys. Fluids*, 6, 1963, p. 1382.

(3) P. GLOERSEN, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 857.

(4) P. VALENTIN et C. FAUQUIGNON, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 27 et 123.

(5) P. VALENTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 237.

(6) P. VALENTIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 215.

(*Laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Temps de confinement d'un plasma chaud dans un puits magnétique.* Note (*) de MM. **André Biguet, Pierre Blanc, René Gravier, Pierre Lecoustey, Henri Luc, Claude Renaud, Jean Tachon, Didier Véron** et **Bruno Zanfagna**, transmise par M. Francis Perrin.

Le temps de vie (τ) d'un plasma (dont la température ionique est évaluée à 1 keV) a été mesuré dans une configuration à miroirs magnétiques, avec et sans superposition d'un champ quadripolaire, la valeur du rapport (β) de la pression cinétique du plasma à la pression magnétique variant de 10^{-6} à 10^{-2}. La valeur maximale de τ était de 230 μs pour une densité de 10^{10} ions/cm^3.

Dans un dispositif d'étude de compression adiabatique (Deca II), un jet de plasma de deutérium produit par un canon à induction est guidé et freiné adiabatiquement par un champ magnétique statique longitudinal croissant de 300 à 3 000 gauss sur une distance de 5 m [1]. La fraction la plus énergique du plasma est capturée dans la chambre de compression, entre une barrière magnétique quasi statique et une porte magnétique pulsée, puis comprimée adiabatiquement entre deux miroirs magnétiques. La superposition d'un champ quadripolaire, créé par un courant pulsé circulant dans quatre barres placées autour de la chambre de compression permet de créer une configuration de la classe générale des puits magnétiques [2]. L'avantage du champ quadripolaire sur des champs multipolaires d'ordre plus élevé, est d'amener le minimum de champ sur l'axe. Les lignes de force ont alors la courbure requise pour satisfaire les critères de stabilité [3], même très près de l'axe où se trouve concentré le plasma dans une expérience de compression. En contrepartie, les lignes de force traversant le plasma coupent la paroi de la chambre très près du plan médian.

L'énergie et le temps de vie des ions du plasma chaud sont mesurés en détectant les atomes rapides formés par neutralisation de ces ions sur le gaz entourant le plasma comprimé. Ces atomes neutres sont détectés, soit par émission secondaire, soit après ionisation dans une cellule à gaz et analyse en énergie. Les autres moyens d'investigation du plasma sont : des interféromètres microondes (2,4 ou 8 mm de longueur d'onde), des sondes électrostatiques et des photomultiplicateurs sensibles au rayonnement visible. D'une expérience à l'autre, on peut changer la densité du plasma injecté en modifiant le temps qui s'écoule entre l'injection de deutérium et la décharge dans le canon. Ceci nous a permis d'étudier deux régimes de densité pour le plasma comprimé.

Dans le premier régime, à faible densité ($n = 10^{10}$ à 10^{11} ions/cm^3), le temps de vie du plasma chaud (τ) est identifié à la constante de temps de décroissance du signal d'émission secondaire. La figure 1 montre la

variation de τ avec l'intensité du champ quadripolaire (B_q) lorsque $n = 10^{11}$ ions/cm³. Le champ de compression (B_z) est égal à 10 kgauss. Le champ quadripolaire est appliqué au début de la compression. Les barres portées sur la figure représentent les erreurs standard pour 15 chocs. Lorsque B_q augmente, τ commence par croître, pour rester sensiblement constant et égal à 70 μs pour des valeurs de B_q supérieures à 10 kgauss. Le temps de vie dans la bouteille magnétique à miroirs de révolution est

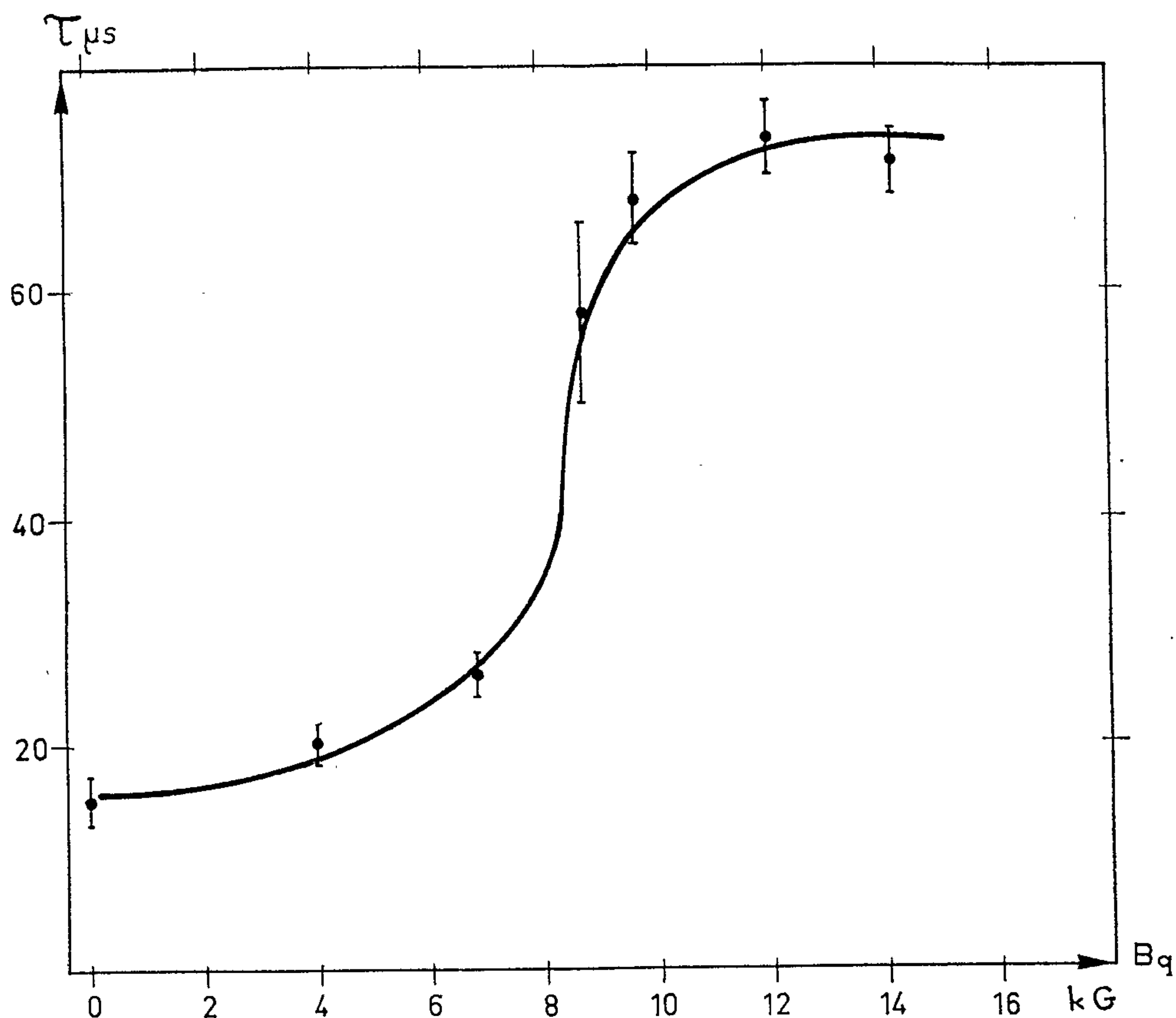


Fig. 1. — Temps de vie (τ) en fonction de l'intensité du champ quadripolaire (B_q). Densité $n \simeq 10^{11}$ particules/cm³. $B_z = 10$ kgauss.

multiplié par un facteur 5 lorsque la configuration devient un puits magnétique. La limite supérieure de τ est portée à 230 μs lorsque la densité est réduite à 10^{10} ions/cm³.

Dans le second régime, à haute densité ($n = 10^{13}$ à 10^{14} ions/cm³), le temps de vie est déduit de l'histogramme des impulsions correspondant à des neutres de 2 keV; la largeur des canaux du sélecteur multi-échelles permettant le comptage des impulsions est de 20 μs. Les mesures ont été faites, d'une part en livrant au plasma l'accès de toute la section de la chambre de compression, d'autre part en interposant à l'entrée de la chambre de compression un diaphragme circulaire en acier inoxydable de 20 mm d'ouverture.

En l'absence de diaphragme, τ décroît dès l'application d'un faible champ quadripolaire (*fig.* 2), et reste sensiblement constant lorsque B_q augmente. Le maximum du flux de neutres rapides se produit plus tôt qu'en l'absence du champ quadripolaire. Le rayonnement visible est dix fois plus intense. La coupure du signal microondes en 4 mm atteste que la

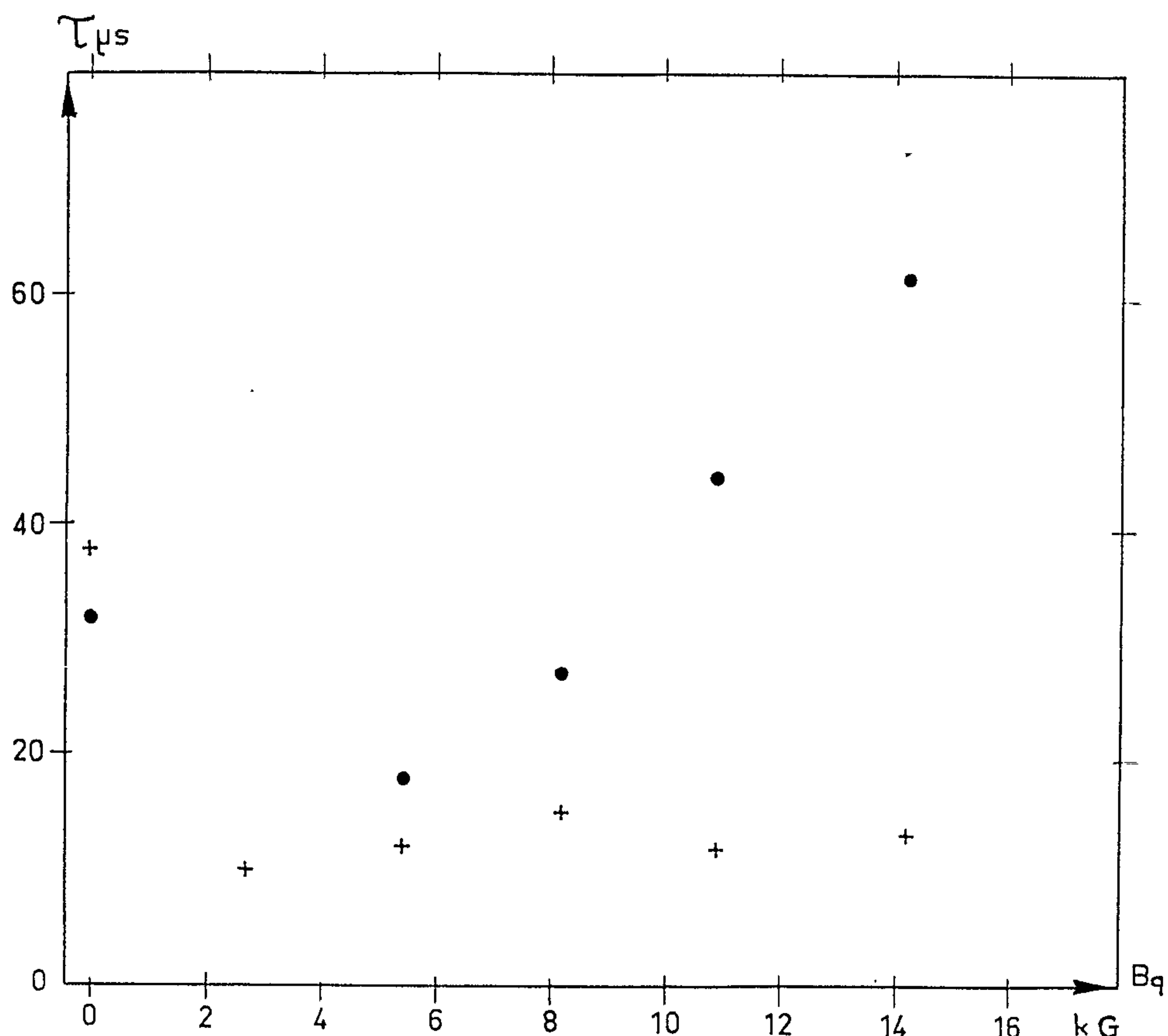


Fig. 2. — Temps de vie (τ) en fonction de l'intensité du champ quadripolaire (B_q), pour des neutres de 2 keV.

● Avec diaphragme de 20 mm, $B_z = 14$ kgauss.

+ Sans diaphragme $B_z = 10$ kgauss.

Densité de 10^{13} à 10^{14} particules/cm³.

densité électronique est supérieure à 6.10^{13} électrons/cm³ pendant une durée plus courte : 10 µs au lieu de 30 µs.

En présence d'un diaphragme, la variation de τ avec l'intensité du champ quadripolaire est différente (*fig.* 2). Le temps de vie décroît pour de faibles valeurs du champ quadripolaire, puis croît lorsque B_q est supérieur à 8 kgauss. La valeur maximale atteinte (60 µs) est deux fois celle obtenue sans champ quadripolaire. La rupture d'une barre de l'enroulement quadripolaire a momentanément interrompu cette série de mesures, alors que la variation de τ avec B_q laisse espérer la possibilité d'un accroissement supplémentaire du temps de vie.

Ces mesures permettent de dégager les conclusions suivantes :

1° L'effet bénéfique du champ quadripolaire a été démontré pour les densités faibles. Bien qu'aucune mesure directe ne nous permette de conclure avec certitude que la superposition de ce champ ait permis de maîtriser les instabilités en flûte, cette interprétation nous paraît fort probable. Le calcul des surfaces isobares montre que dans la géométrie de Deca II, les conditions de stabilité sont satisfaites ([3]) lorsque B_q est supérieur ou égal à B_z, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux à faible densité (*fig.* 1).

2° En l'absence de champ quadripolaire; le temps de vie est d'autant plus court que la densité est faible. Le plasma froid qui entoure le plasma comprimé explique peut-être cet effet, mais nos mesures ne permettent pas de conclure sur ce point.

3° Avec le champ quadripolaire, nous observons au contraire que τ varie en sens inverse de la densité, si l'on exclut les mesures avec diaphragme. On pourrait interpréter cette variation par le dégazage des parois consécutif aux fuites de particules le long des lignes de force. Cet effet serait d'autant plus important que la densité de plasma serait grande. Cette interprétation est compatible avec les observations faites concernant l'accroissement rapide des pertes par échange de charge et de l'intensité lumineuse, lorsque le champ quadripolaire est appliqué dans le régime à haute densité.

4° La valeur maximale de τ lorsque $n = 10^{10}$ ions/cm³ est en accord avec la valeur calculable par la considération de la décroissance des champs pulsés et des pertes par échange de charge à la pression résiduelle atteinte dans l'expérience (8.10^{-7} torr).

5° Pour le régime à haute densité, en présence du diaphragme l'effet du champ quadripolaire n'est pas encore bien expliqué. La réduction de diamètre du plasma comprimé, la suppression du plasma froid, la modification des conditions aux limites sont autant de facteurs possibles pour interpréter l'augmentation de τ.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) P. LECOUSTEY, H. LUC, J. TACHON et D. VERON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 8, 1963, p. 162.

([2]) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1235.

([3]) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1469 et 257, 1963, p. 1033.

(*Groupe de Recherches*
de l'Association Euratom-C. E. A. sur la fusion,
Fontenay-aux-Roses.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Accumulation de plasma énergétique au moyen de deux structures simultanément accélératrices et bouchons dynamiques.* Note (*) de MM. **René Bardet**, **Térenzio Consoli** et **Richard Geller**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que la structure à gradients de champs (H. F. et magnétique statique) utilisée en accélérateur de plasma jouit de la propriété inverse de réfléchir un faisceau de plasma qui remonte le gradient de champ magnétique. On décrit ensuite l'accumulation du plasma au moyen de deux accélérateurs semblables, chacune constituant pour l'autre un « bouchon dynamique » ou miroir résonnant.

1. INTRODUCTION. — Dans des articles antérieurs [(1), (2)] nous avons décrit le principe et les résultats expérimentaux obtenus avec un injecteur de plasma à résonance cyclotron électronique. La structure accélératrice est basée sur la combinaison d'un gradient de champ électromagnétique U. H. F. fourni par une cavité ou un guide d'onde [(3), (4)] et un gradient de champ magnétique statique B_0. Le plasma formé dans cette structure est propulsé en direction du champ B décroissant. En vertu de la réciprocité du principe, l'étude théorique montre qu'une structure identique est capable de freiner et d'arrêter un jet de plasma quand ce dernier se propage en direction du champ B croissant, puis de réaccélérer les particules en sens inverse. Nous nous sommes donc proposés dans l'ordre logique : *a.* de vérifier expérimentalement cette propriété réflectrice; *b.* de montrer qu'en opposant deux structures identiques aux deux extrémités d'une bouteille magnétique elles jouent alors simultanément le rôle d'injecteur et de bouchon. Dans l'interespace on doit par conséquent constater une accumulation de plasma [(5), (6), (7)].

2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Il est schématisé sur la figure 1.

En I et II se trouvent les deux cavités U. H. F. excitées suivant le mode TE_{111} ($\lambda_{H.F.} \cong 10$ cm) et placées dans un gradient de champ magnétique [*cf.* (1), (2)]. Le gaz neutre est introduit à l'intérieur de chacune des cavités au moyen d'un tube capillaire en quartz. Elles sont disposées de façon symétrique par rapport à l'enceinte III qui sert au pompage et à la mesure des flux. A cet effet on dispose d'une cible calorimétrique escamotable qui permet d'intercepter le faisceau de plasma et d'une cible pyrométrique constituée par un fil de tungstène dont la température à l'équilibre est fonction du flux d'énergie des particules $n\nu W = \alpha\sigma T^4$, $n\nu$ étant le flux de particules, W, leur énergie cinétique, σ la constante de Stefan, α facteur d'absorption pour le tungstène et T température du fil.

Enfin chacune des parties IV et V se compose d'un analyseur électrostatique suivi d'un multiplicateur d'électrons, avec un groupe de pompage autonome.

3. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DU BOUCHON DYNAMIQUE OU MIROIR RÉSONNANT U. F. H. — *a. Injecteur pulsé et miroir continu* (*fig.* 2). —

On introduit du gaz dans la cavité II qui est alimentée par un magnétron 10 kW pulsé 50 fois/s avec une durée d'impulsion de 10 μs; la cavité I est alimentée par un générateur fonctionnant en régime continu. Quand le miroir de la cavité (I) est désaccordé ($\omega_{ce} \neq \omega_{\text{H.F.}}$) le spectromètre (V) indique un pic d'ions de 2-3 keV d'énergie, arrivant sur la cible après avoir traversé la cavité II avec un temps de vol de l'ordre de 10 μs; le spectromètre IV n'indique aucun signal (*fig.* 2 *a*). Si l'on accorde le miroir de la cavité I($\omega_{ce} = \omega_{\text{H.F.}}$) cette dernière renvoie le jet de plasma vers la cavité II, toutefois comme le temps de vol aller-retour est de l'ordre

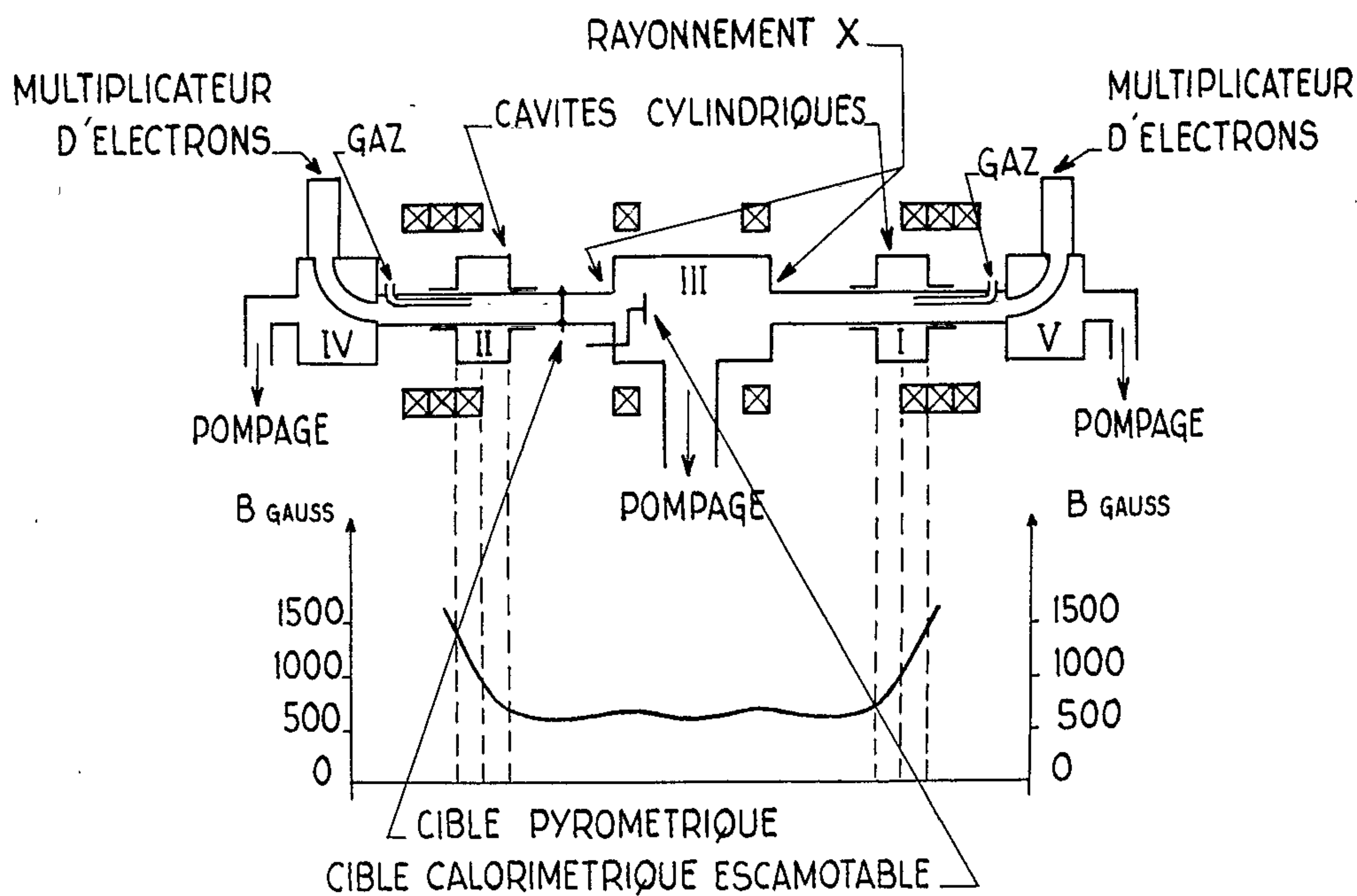


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

de 20 μs, la cavité II n'est plus alimentée par le magnétron et le jet passe à travers elle vers le spectromètre IV qui accuse un pic d'ions réfléchis et réaccélérés de $\simeq 5$ keV. Quant au spectromètre V il ne reçoit aucun signal (*fig.* 2 *b*). Cette expérience démontre la possibilité de l'effet de miroir de notre système en régime pulsé.

Dans le mécanisme de réflexion, l'énergie du faisceau réfléchi est celle imposée par la cavité réflectrice. Il en résulte que le gain en énergie de 2, 3 à 5 keV doit être attribué au niveau inégal des champs H. F. dans les deux cavités. Remarquons que les réflexions multiples peuvent introduire un gain en énergie mais ce gain ne peut être de l'ordre de grandeur mesuré expérimentalement après une seule réflexion.

b. Accélérateur continu et miroir continu. — On alimente les cavités I et II en régime continu par deux générateurs U. H. F. distincts de 600 W chacun. Le miroir de la cavité I est désaccordé et la cavité II sert d'injecteur; on mesure la température T_0 de la cible pyrométrique et le spectre

de rayons X mous émis nous renseigne sur l'énergie $W_{\perp e}$ des électrons injectés qui spiralent. Comme par ailleurs on a $\Delta W_{\perp e} \simeq W_{\parallel i}$ nous contrôlons par ce biais l'énergie $W_{\parallel i}$ des ions injectés. Quand on accorde la cavité II la cible pyrométrique rougit violemment. On mesure alors la température T_1 et l'on constate que le spectre X n'a guère changé (donc $W_{\parallel i}$ est resté sensiblement constant). On déduit alors l'effet miroir par l'accroissement de la densité des particules $(T_1/T_0)^4 = (n_1/n_0)$.

Notons aussi que les mêmes résultats se retrouvent en inversant le rôle des cavités.

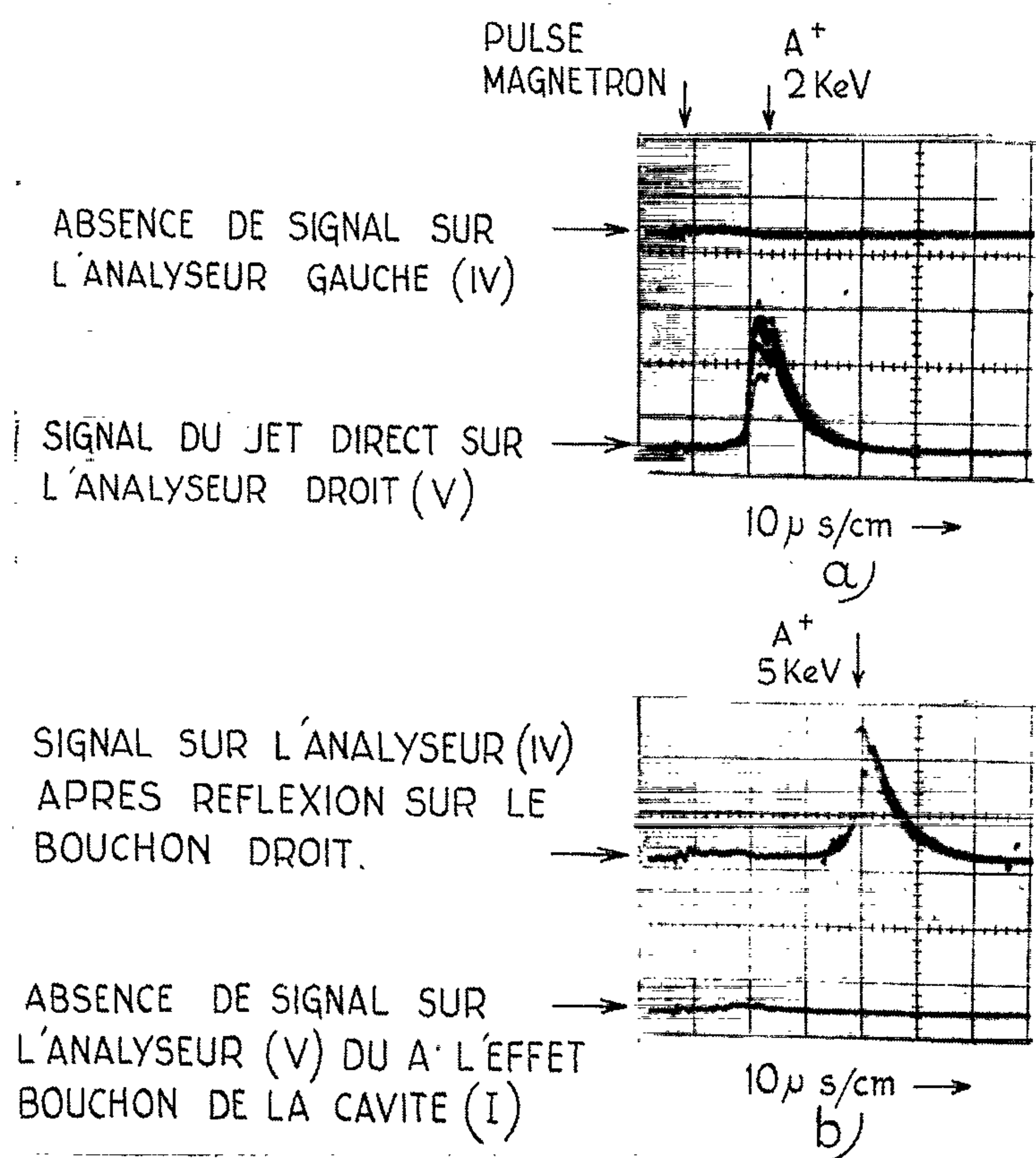


Fig. 2. — Effet miroir de la cavité (I) excitée en continu sur le jet de plasma pulsé de la cavité (II).
a. Injecteur pulsé (II) en marche bouchon continu (I) à l'arrêt.
b. Injecteur pulsé et bouchon en marche.

4. Résultats numériques de l'accumulation :

Première colonne. p (Torr).	Deuxième colonne. T_0 (°C).	Troisième colonne. T (°C).	$\frac{n}{n_0}$.	Quatrième colonne. T_1 (°C).	$\frac{n_1}{n_0}$.
5.10^{-5}	1 000 ± 50°	1450 ± 50°	4	2 000 ± 50°	16
3.10^{-5}	800°	1 300°	7	2 000°	40

Dans le tableau ci-contre on indique l'accumulation de densité entre les deux cavités pour de l'argon à deux pressions différentes de fonctionnement dans le compartiment III. La deuxième colonne est relative au plasma fourni pour la cavité d'injection travaillant seule (le champ magnétique en aval de la cavité étant décroissant tout le long de l'axe). La troisième colonne est relative au plasma obtenu quand on règle seulement le miroir magnétique sur la cavité réfléchissante. On constate déjà un effet miroir magnétique considérable, ce qui s'explique par le fait que des électrons injectés ont surtout de l'énergie transversale [*cf.* ([2])], la quatrième colonne met en évidence l'effet global du miroir magnétique combiné au miroir U. H. F. de la cavité réfléchissante accordée. Ces valeurs représentent des valeurs typiques aisément reproductibles sans soins particuliers. Par ailleurs sachant qu'à l'équilibre thermodynamique de la cible de tungstène la radiance à 2 000° est de l'ordre de 25.10^7 ergs/cm^2.s et que les particules bombardant cette cible ont une énergie de l'ordre de 3 keV, c'est-à-dire 5.10^{-9} ergs, on déduit que le flux de plasma accumulé dans ces conditions est de l'ordre de 5.10^{+16} part/cm^2.s et la densité de particules de l'ordre de 5.10^9 part/cm^3.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire*, 4, n° 1, mars 1964, p. 48-51.
([2]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Phys. Lett.*, 10, n° 1, 15 mai 1964, p. 67.
([3]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire* (sous presse).
([4]) R. Bardet, T. Consoli, R. Geller, F. Parlange et M. Weill, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4454.
([5]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Comptes rendus* (à paraître).
([6]) T. Consoli, *VIe Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, II, juillet 1963, p. 455.
([7]) T. Consoli, *Phys. Lett.*, vol. 7, n° 4, décembre 1963.

ÉLECTRONIQUE. — *Utilisation des caractéristiques d'allumage et d'extinction d'un thyratron* EC 50 *: Commande par la plaque, commande par la grille.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Gaulard** et M. **Robert Guillien**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des caractéristiques d'allumage et d'extinction d'un thyratron EC 50 (triode à hélium) nous a montré que, contrairement à ce qui est couramment admis, la grille garde son pouvoir de contrôle sur le tube, même lorsque celui-ci est allumé.

Le schéma du circuit qui nous a permis de tracer les caractéristiques d'allumage et d'extinction du thyratron est représenté sur la figure 1 : E et V sont respectivement les tensions d'alimentation plaque et de polarisation grille du tube, r et R_G les résistances de protection. Nous avons tracé deux doubles faisceaux de caractéristiques : celui d'allumage et celui d'extinction. Le premier (*fig.* 2), pour lequel $R_G = \text{Cte} = 0$, a été obtenu en donnant successivement à r les valeurs de 10, 4, 7, 2 et 1 kΩ, le deuxième (*fig.* 3), pour lequel $r = \text{Cte} = 10$ kΩ a été obtenu en donnant successivement à R_G les valeurs de 0, 10, 30 et 50 kΩ.

Nous constatons ce qui suit :

a. Pour des valeurs données de r et de R_G, les caractéristiques d'allumage et d'extinction obtenues sont identiques qu'on procède par commande par la plaque ou par commande par la grille.

b. Les caractéristiques d'allumage de dépendent pas des valeurs respectives de r et de R_G. On peut donc parler *d'une* caractéristique d'allumage du tube.

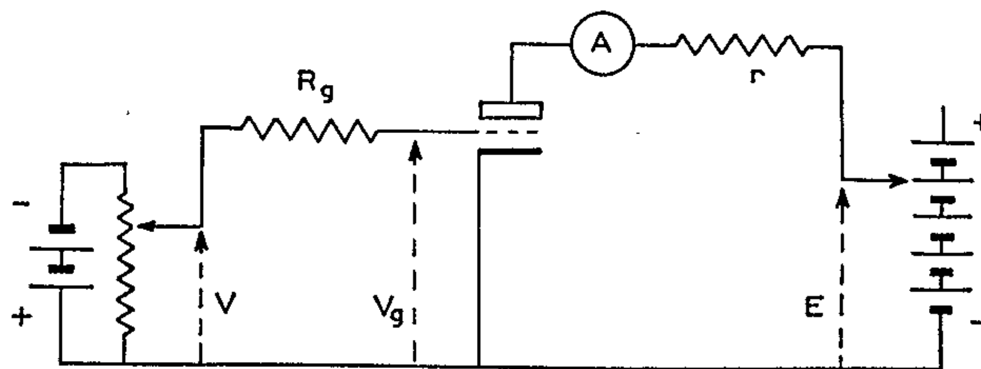


Fig. 1.

c. Au contraire les caractéristiques d'extinction dépendent des valeurs données à r et à R_G. Nous observons que la caractéristique d'extinction a une pente d'autant plus forte que r est plus grand et R_G est plus petit.

Ces courbes caractéristiques séparent le plan en trois parties : la région A où le thyratron est toujours éteint, la région B où il est toujours allumé, la région C où il est éteint ou allumé suivant son histoire antérieure.

Si nous polarisons le tube de façon à placer le point de fonctionnement dans la région C, et si par un procédé extérieur quelconque nous amenons ce point de fonctionnement en un point de la région B, puis en un point de la région A, nous devrons tout à tour allumer et éteindre le thyratron. C'est ce que nous nous proposons de faire à l'aide d'une série d'impulsions

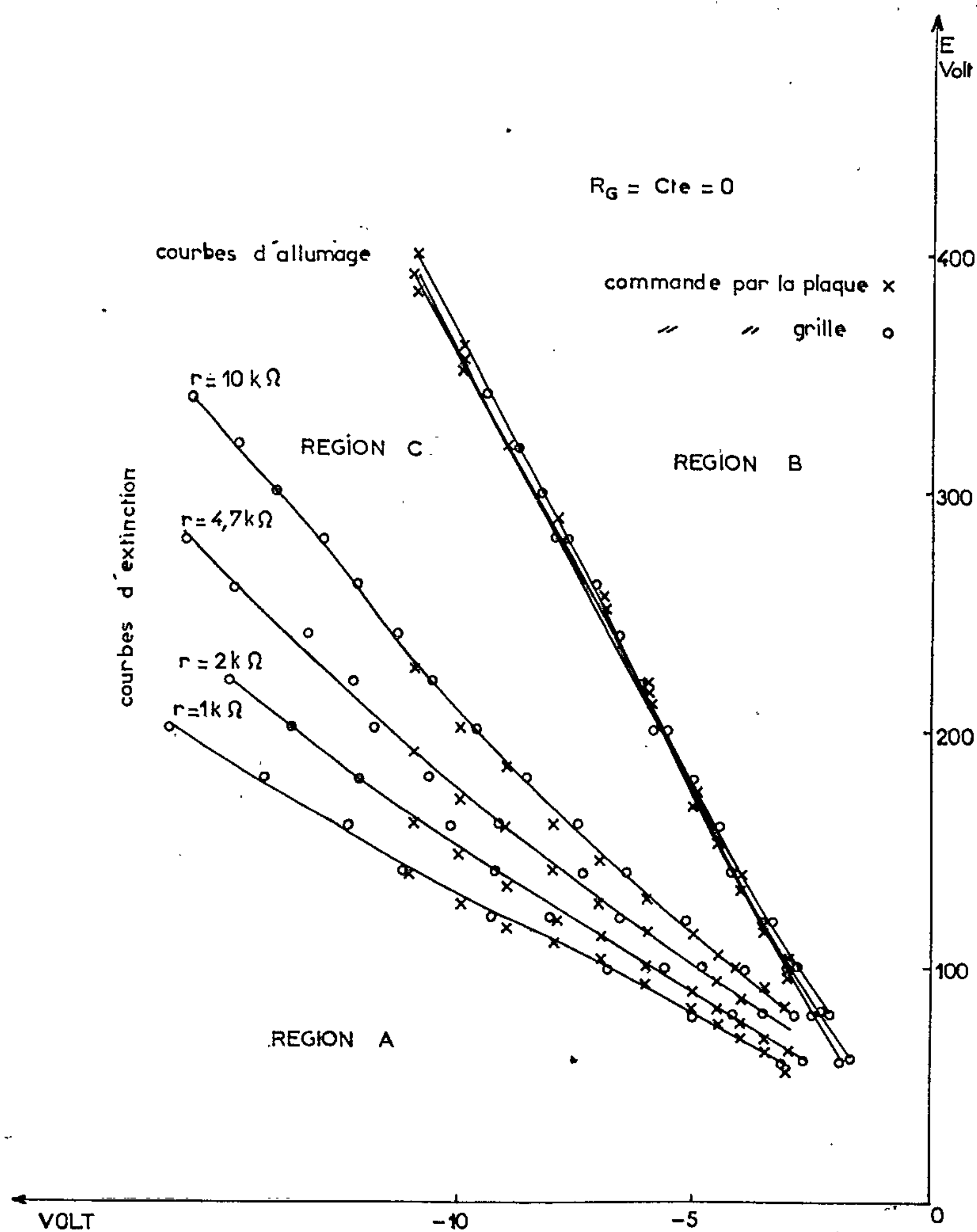


Fig. 2.

alternativement positives et négatives que nous appliquerons à la grille du tube. Cependant, une remarque s'impose. Les faisceaux de courbes que nous venons de tracer ne nous renseignent en rien sur la valeur de la tension grille-cathode du tube V_G. Nous pouvons seulement dire que quand $R_G = 0$, quelle que soit la valeur de E, nous avons $V_G = \text{Cte} = V$, que le tube soit allumé ou éteint. Pour obtenir plus de précision nous sommes donc amenés à tracer la courbe donnant V_G en fonction de E au cours de l'allumage (E croissant de 0 à 250 V) et au cours de l'extinction (E décroissant de 250 V à 0). La figure 4 donne la courbe obtenue avec

$$V = 6,3\,V, \qquad r = R_G = 10\,k\Omega.$$

Nous observons sur cette courbe deux discontinuités : l'une à l'allumage et l'autre à l'extinction. Dans le domaine mixte qui correspond à la région C, où le thyratron peut être soit allumé, soit éteint, à chaque valeur de E correspondent deux valeurs possibles de V_G. Par exemple, pour E = 150 V nous pouvons avoir $V_G = -6,3$ V, le thyratron est éteint, ou $V_G = -2$ V, le thyratron est allumé.

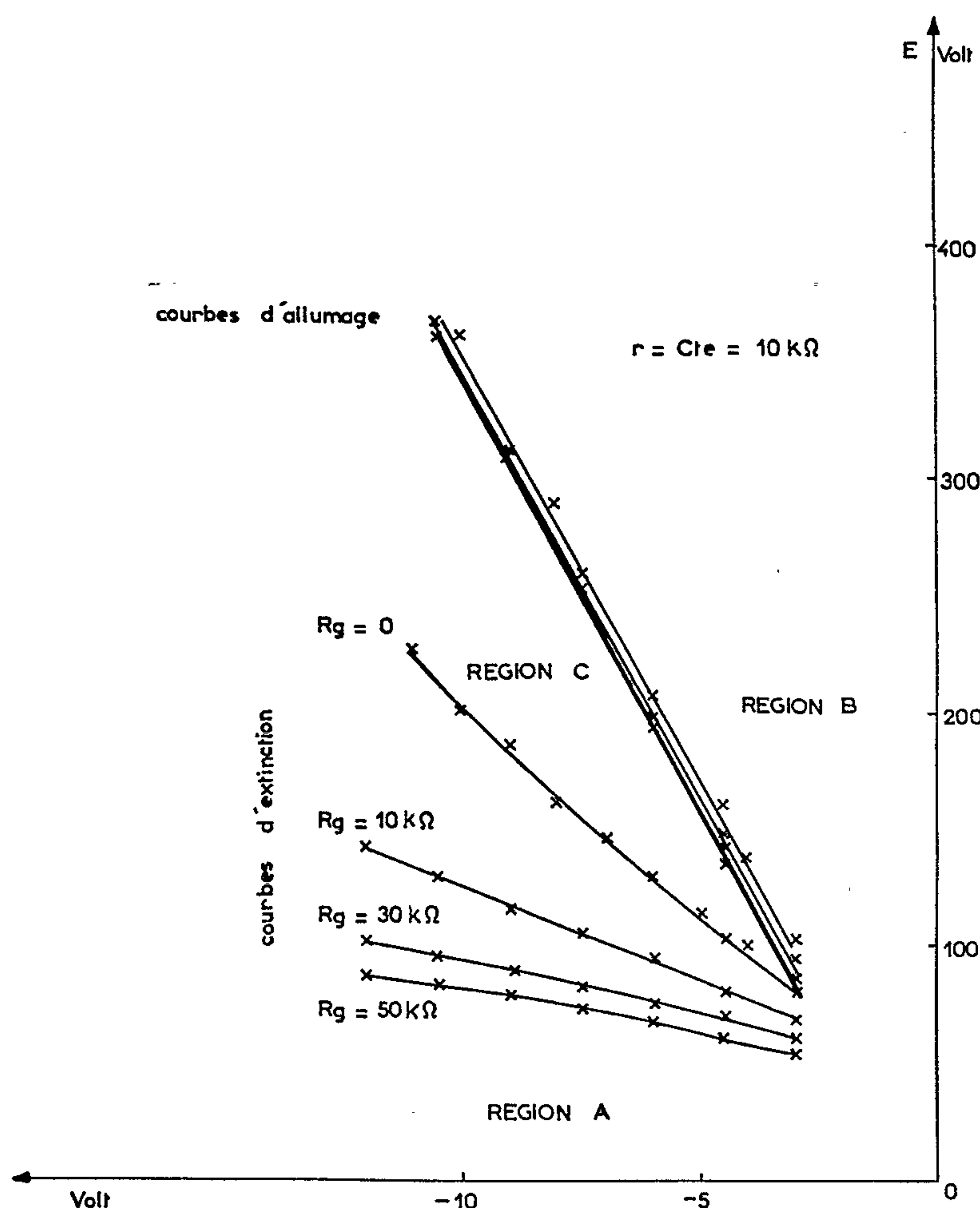


Fig. 3.

Application. — Nous polarisons le tube de telle façon qu'en régime statique il se trouve dans la région C, et nous donnons comme exemple :

$$r = 10\,k\Omega, \quad R_G = 10\,k\Omega, \quad E = 150\,V, \quad V = -6\,V.$$

Nous appliquons à la grille une série d'impulsions alternativement positives et négatives de quelques volts d'amplitude (*fig.* 5).

Le thyratron étant initialement éteint, une impulsion positive d'amplitude suffisante (ici supérieure à 4 V) amènera V_G de -6 V à -2 V, allumant le thyratron qui restera dans cet état jusqu'à ce que l'impulsion négative suivante ramène V_G au point de fonctionnement -6 V, éteignant

le thyratron (*fig.* 6). Un oscilloscope, placé entre la plaque et la cathode du tube nous montre que V_P, tension plaque-cathode est une tension rectangulaire de grande amplitude, la tension maximale étant de 150 V,

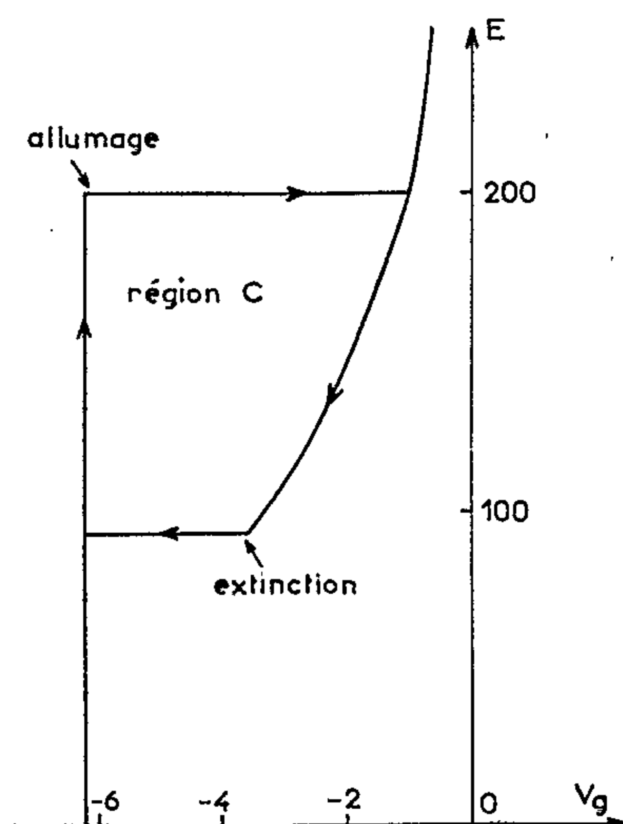


Fig. 4.

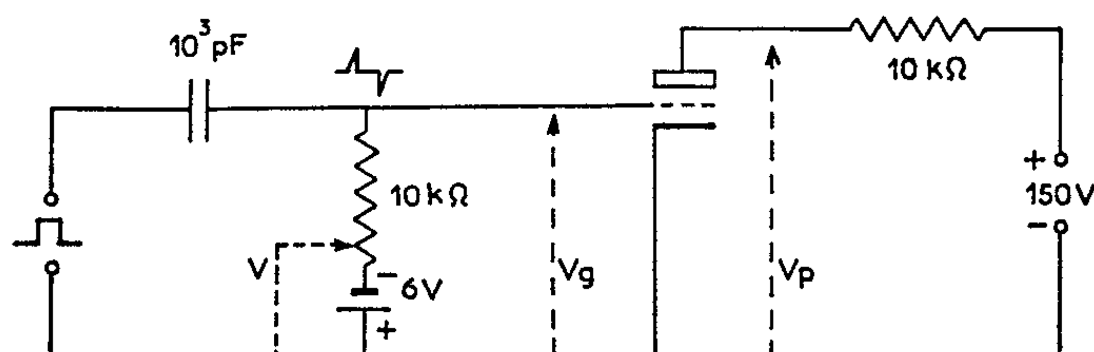


Fig. 5.

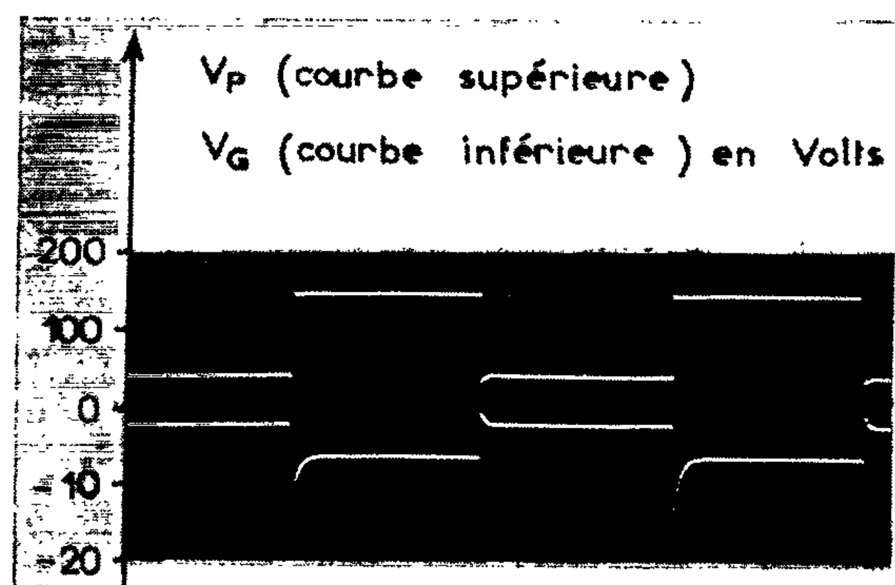


Fig. 6.

ce qui correspond à la tension E (le thyratron est éteint), la tension minimale étant de 30 V environ, (le thyratron est allumé). Ce circuit fonctionne parfaitement pour des fréquences allant de quelques hertz à 30 kHz.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(*Laboratoire d'Électronique de l'E.N.S.E.M.,*
2, *rue de la Citadelle, Nancy.*)

OPTIQUE. — *Constantes optiques de la magnésie et du corindon.* Note (*) de M. **Bernard Piriou**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons déterminé les constantes optiques de la magnésie et du corindon, dans le domaine de fréquences de 300 à 1500 cm^{-1}, en mesurant le facteur de réflexion puis en calculant le déphasage à la réflexion. Nous en déduisons aussi les fréquences, les amortissements et les forces d'oscillateur des vibrations de réseau.

Méthode utilisée. — Le coefficient complexe de réflexion sous incidence normale est $r = \sqrt{R}\, e^{-i\varphi}$ (R, facteur de réflexion). Si l'on connaît expérimentalement R à toutes les fréquences, de zéro à l'infini, on peut calculer le déphasage φ à une fréquence ν_c à l'aide d'une relation intégrale de Kramers et Kronig (1), soit

$$\varphi(\nu_c) = \frac{-\nu_c}{\pi}\int_0^\infty \frac{\operatorname{Log} R}{\nu^2 - \nu_c^2}\, d\nu = \frac{-\nu_c}{\pi}\sum_j \int_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \frac{\operatorname{Log} R}{\nu^2 - \nu_c^2}\, d\nu$$

en supposant dans les intervalles ν_j, ν_{j+1} que $d(\log R)/d\nu = \text{Cte}$, et en intégrant par parties, nous obtenons l'expression de $\varphi(\nu_c)$ utilisable sur une calculatrice électronique

$$\varphi(\nu_c) = \frac{2\pi}{1}\sum_{j=0}^{j=n} \frac{\operatorname{Log} R_{j+1} - \operatorname{Log} R_j}{\nu_{j+1} - \nu_j}[A_{j+1} - A_j],$$

avec

$$A_j = [(\nu_j - \nu_c)\operatorname{Log}|\nu_j - \nu_c|] - (\nu_j + \nu_c)\operatorname{Log}(\nu_j + \nu_c).$$

Les indices de réfraction n et d'extinction k se déduisent de R et φ. La méthode graphique, préconisée par Vierne (2), bien que plus rapide, n'a pas été utilisée, car elle est moins précise, surtout au voisinage des fréquences de résonance.

Suivant la théorie classique, si l'on considère les vibrations du réseau cristallin comme résultant de celles d'oscillateurs harmoniques, l'étude de la conductivité ou de la fonction $\varepsilon'\omega = 2nk\omega$, au voisinage des maximums, nous donne avec une bonne approximation leurs paramètres (1), à savoir :

— leur fréquence propre σ_i(cm^{-1});

— leur amortissement $\Gamma_i = g_i/\omega_i$;

— leur force d'oscillateur proportionnelle à $\Delta\varepsilon'_i = (2nk\omega)_{\max} g_i/\omega_i^2$.

Résultats expérimentaux. — Les facteurs de réflexion, au voisinage de l'incidence normale, sont déterminés en comparant nos échantillons à des miroirs d'or fraîchement déposé sous vide, et qui ont été préalablement étalonnés.

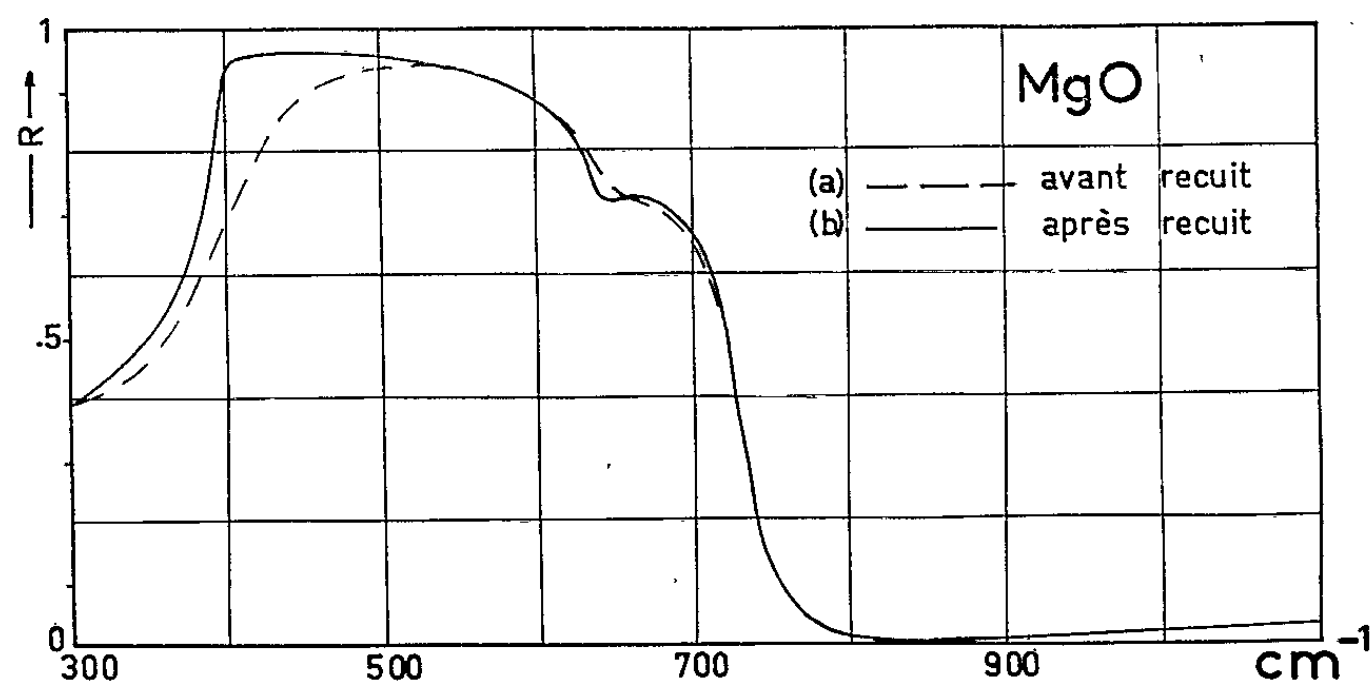


Fig. 1.

Les mesures sont faites à température ambiante (20°C) sur des monocristaux recuits à haute température (de 1500 à 2 000°C). De même qu'une attaque chimique ([3]), ce traitement a pour but de régénérer l'arrangement cristallin, fortement perturbé au voisinage de la surface par le polissage mécanique ([4]). Les courbes de réflexion, obtenues avant (courbe *a*) et après (courbe *b*) le recuit, témoignent de l'importance de ce traitement (*fig.* 1 et 2).

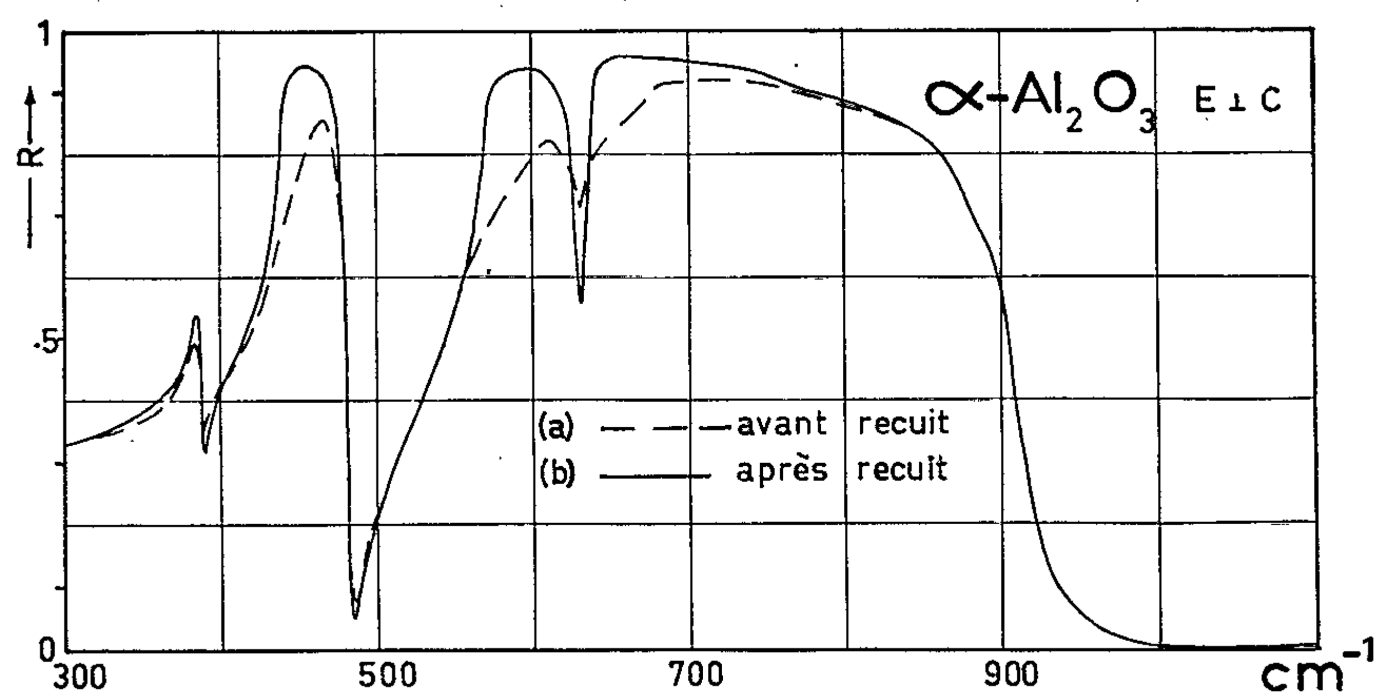


Fig. 2.

Détermination des constantes. — 1° *Magnésie.* — Afin d'améliorer la précision des résultats, la courbe expérimentale (*fig.* 1 *b*) a été extrapolée de part et d'autre, à l'aide des données de n et ε' citées dans la littérature ([5]).

n et k sont présentés sur la figure 3.

La vibration de fréquence 643 cm^{-1} affecte peu la décroissance monotone de k dans le domaine 600-700 cm^{-1}; par contre, la variation relative de n est notable dans cette région.

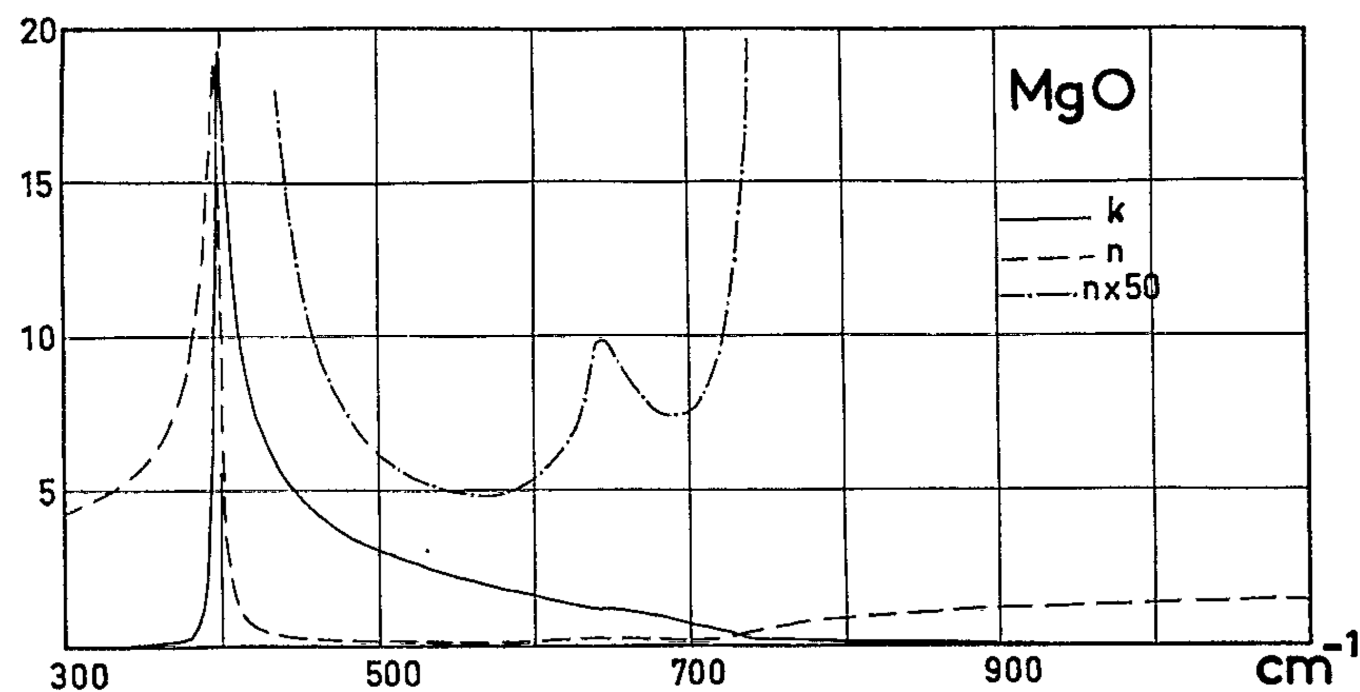


Fig. 3.

L'étude de la fonction $2nk\omega$, nous conduit aux paramètres du tableau ci-dessous. Au-delà de 800 cm^{-1}, cette fonction présente des maximums mal résolus, comparables à ceux que donne Häfele (6) pour ε''.

σ_i (cm^{-1}).	Γ_i.	$\Delta\varepsilon'_i$.
397,5	0,0136 ± 4 %	7,30 ± 0,30
643	0,053 ± 10 %	0,012 ± 0,001

2° *Corindon.* — Nos mesures, faites en lumière naturelle, ne concernent que la vibration ordinaire, car nous avons utilisé des disques monocristallins, taillés perpendiculairement à l'axe optique C.

Comme précédemment, les données publiées [(5), (7) à (9)] nous ont permis d'extrapoler les valeurs de R (*fig.* 2 *b*).

n et k sont représentés sur la figure 4.

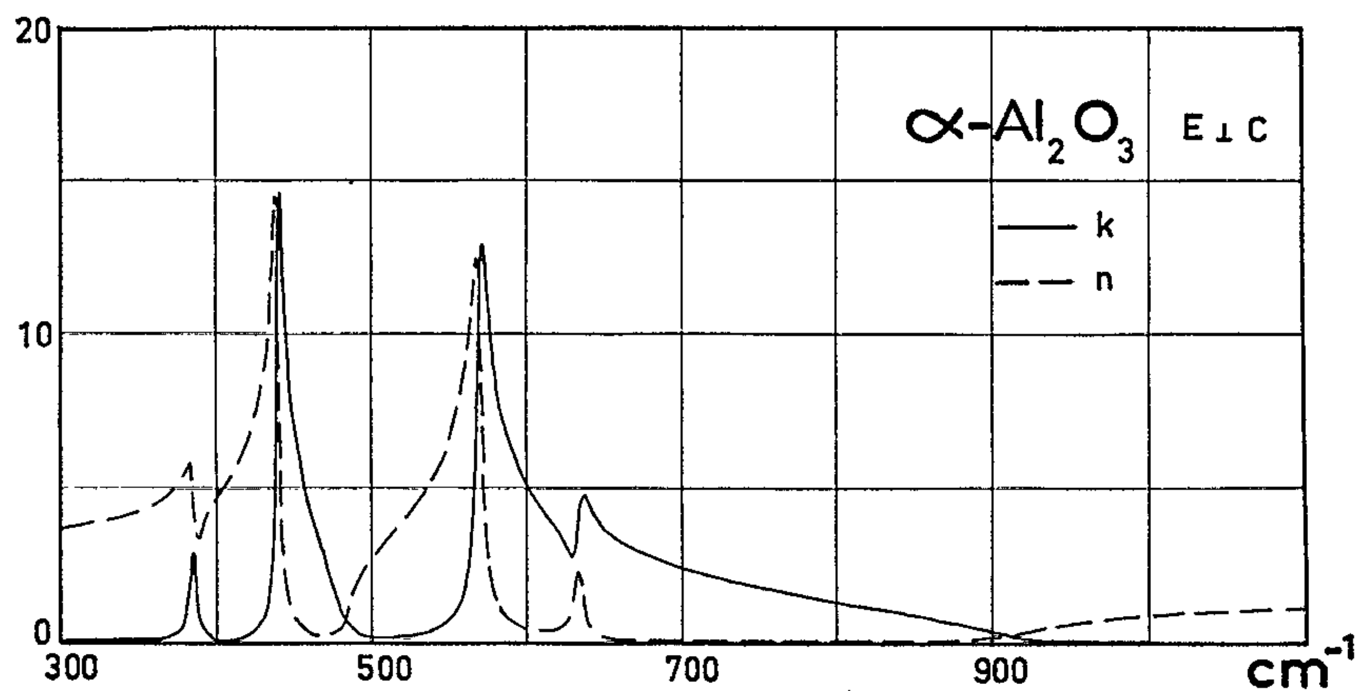


Fig. 4.

Outre les quatre modes bien définis du tableau ci-dessous, la fonction $2nk\omega$ révèle d'autres fréquences propres en particulier à 490 ± 2, 770 ± 15 et 884 ± 10 cm^{-1}. Il est à noter que ces deux dernières résonances se manifestent directement sur la courbe de réflexion par des changements de concavité.

σ_i (cm^{-1}).	$\Gamma_i \pm 4$ %.	$\Delta\varepsilon'_i \pm 5$ %.
384,8	0,0135	0,37
439,3	0,0086	2,74
569,5	0,0123	2,98
634,0	0,0132	0,24

Nos résultats sont en accord avec les autres travaux, mais présentent des maximums plus aigus de n, k, $\omega\varepsilon'$, dus à de plus faibles amortissements. Cette différence peut provenir tout autant du recuit efficace des monocristaux que de leur qualité.

Une étude à température élevée, actuellement en cours, sur ces oxydes à l'état fritté et monocristallin montre un amortissement accru, ainsi qu'une diminution importante des fréquences propres, avec la température, surtout dans le cas du corindon.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) T. S. Moss, *Optical properties of semi-conductors*, chap. 1 et 2, Londres, 1959.
(2) R. Vierne, *Optica Acta*, 10, 3, 1963, p. 233-240.
(3) A. S. Barker, *Phys. Rev.*, 132, n° 4, 1963, p. 1474-1481.
(4) H. G. Häfele, *Z. Naturf.*, 18 *a*, 1963, p. 331-335.
(5) *Acta Electronica*, 6, n° 2, 1962, p. 118-122.
(6) H. G. Häfele, *Ann. Physik*, 10, n° 7, 1963, p. 321-326.
(7) I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, n° 12, 1962, p. 1377-1379.
(8) S. Roberts et D. D. Conn, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, n° 9, 1962, p. 1023-1029.
(9) E. V. Loewenstein, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, n° 1, 1961, p. 108-112.

(Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination de la structure des hexahydroxystannates, à l'état cristallin, par spectrométrie d'absorption infrarouge* (2-150 μ). Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli**, Mme **Thérèse Dupuis** et M. **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie.

Les spectres infrarouges de six hexahydroxystannates de métaux bivalents, mesurés entre 2 et 150 μ, s'accordent avec une structure de symétrie S_6 pour l'ion complexe $[Sn(OH)_6]^{=}$ à l'état cristallin.

Dans une Note précédente [1], on a présenté les spectres d'absorption infrarouge, entre 2 et 33 μ, de quelques hexahydroxystannates de métaux bivalents. Ces résultats avaient permis de conclure, dans une analyse préliminaire, que les spectres d'absorption se trouvent en bon accord avec une structure pseudo-octaédrique de l'ion hexahydroxystannique, contenant de fortes liaisons hydrogène.

Déjà en 1905, Belluci et Parravano [2] avaient proposé la formule octaédrique $M[Sn(OH_6)]$ pour les stannates de ce type; mais seulement dans un article récent de H. Strunz et B. Contag [3] la structure cristalline a été établie, par les rayons X, sans possibilité d'équivoques. L'analyse révèle une symétrie cubique du cristal, son groupe spatial étant O_h^4, avec 4 mol par maille élémentaire. L'atome d'étain tétravalent possède donc une coordination pseudo-octaédrique de symétrie O_h. Naturellement la position des atomes d'hydrogène n'a pas pû être déterminée par cette technique.

1. *Partie expérimentale.* — Nous avons enregistré, entre 5 et 150 μ, le spectre d'absorption infrarouge des hydroxystannates de zinc, cadmium, magnésium, cobalt, nickel et cuivre. Pour le sel de magnésium, qui n'avait pas été étudié dans la Note précédente [1], le spectre a été examiné à partir de 2 μ.

Une nouvelle étude de la région entre 5 et 33 μ, à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer modèle 21 à double faisceau (prismes de NaCl et CsBr), nous amène à modifier légèrement le spectre donné. La bande faible, signalée précédemment, ne se confirme pas vers 370 cm^{-1}. Elle provenait probablement, dans les mesures antérieures, faites à l'aide d'un spectromètre à simple faisceau, de la mauvaise reproductibilité des fortes bandes de la vapeur d'eau, qui se trouvent dans cette région.

En plus, la région entre 5 et 8 μ montre quelques bandes très faibles, sans doute attribuables à des harmoniques ou à des combinaisons. On remarque enfin un dédoublement régulier de la bande intense vers 1100 cm^{-1}.

L'utilisation d'un spectromètre Perkin-Elmer modèle 12 C, simple faisceau, à prisme d'iodure de césium, et, au-delà de 50 μ, d'un spectromètre à réseau récemment décrit [4], nous a permis de pousser les mesures jusqu'à 150 μ.

Les échantillons se préparent sous forme de pâtes dans l'huile de vaseline (qui ne possède pas de bandes au-delà de 15 μ), ou de pastilles, qui utilisent comme produit dispersant le bromure de potassium (2-25 μ) ou de la poudre de polythène ([5]), pour les longueurs d'onde au-delà de 40 μ.

2. *Structure et symétrie de l'ion* $[Sn(OH)_6]^{=}$. — Des considérations semi-empiriques permettent de proposer une structure pour l'ion complexe $[Sn(OH)_6]^{=}$.

L'absence dans le spectre infrarouge de bandes attribuables à des groupements O—H libres, mise en évidence dans la Note citée ([1]), est une preuve que tous les six groupements hydroxyliques présents sont engagés dans des ponts d'hydrogène.

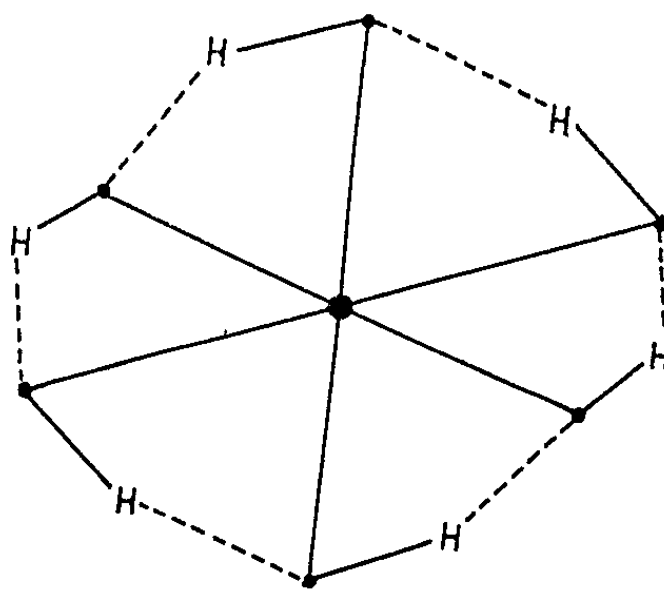
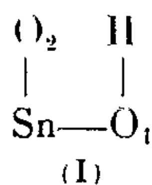


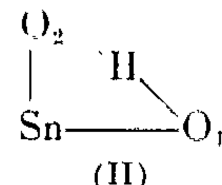
Fig. 1.

D'autre part, les orbitales *p*, utilisées par les atomes d'oxygène pour se lier respectivement à l'atome d'étain et à celui d'hydrogène, sont dirigées selon deux directions perpendiculaires.

La seule structure compatible avec ces données est celle représentée dans la figure 1 où chaque atome d'oxygène est à la fois engagé comme donneur et comme accepteur de proton.

La position réelle des atomes d'hydrogène sera intermédiaire entre la position sans interaction (I) et la position (II) :





l'équilibre devant s'établir entre l'attraction produite par la formation du pont d'hydrogène et l'empêchement dû au changement relatif de direction des orbitales des atomes d'oxygène.

Dans l'hypothèse d'une équidistance de l'atome d'hydrogène, par rapport aux deux atomes d'oxygène, il est aisé de voir que l'ion posséderait une symétrie D_{3d}, qui baisse jusqu'à S_6, dans le cas réel où la distance $O_1—H$ se montre différente de la distance $H \ldots O_2$.

Les 33 vibrations fondamentales de l'ion $[Sn(OH)_6]^{--}$ se partagent entre les représentations irréductibles du groupe O_h de la façon suivante :

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 1F_{1g} + 4F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u}.$$

La présence d'un centre de symétrie fait que seules les quatre oscillations de classe F_{1u} sont actives dans le spectre infrarouge (celles de la classe F_{2u} sont inactives en absorption et en diffusion).

Le passage aux symétries D_{3d} et S_6 provoque une cessation partielle de dégénérescence des vibrations triplement dégénérées dans la symétrie O_h. Les vibrations de classe F_{1u} se dédoublent en une vibration simple (A_{2u} en D_{3d}; A_u en S_6) et une vibration doublement dégénérée (E_u). On doit s'attendre, en plus, dans le spectre infrarouge, à l'apparition des deux vibrations de classe F_{2u} dans la symétrie O_h. Celles-ci donnent lieu à deux composantes, dont une seule (E_u), doublement dégénérée, est active dans la symétrie D_{3d} (les vibrations de classe A_{1u} restant inactives en infrarouge). La diminution ultérieure de symétrie rend les deux actives dans le groupe S_6.

Nous avons représenté, dans la figure 2, les trois vibrations du squelette SnO_6, qui peuvent donner des composantes actives en infrarouge par passage aux symétries D_{3d} et S_6 [la notation est celle de Herzberg ([6])].

Il est aisé de voir que chacune de ces vibrations se dédouble, quand on considère les atomes d'hydrogène. On en déduit les six oscillations prévues, ($4F_{1u}$, $2F_{2u}$), d'après le dénombrement des oscillations entre les différentes représentations irréductibles du groupe O_h.

Le tableau I résume schématiquement la discussion précédente, et donne une description approximative des oscillations, qui se prêtent à une étude par spectrométrie infrarouge.

TABLEAU I.

SnO_6 (symétrie O_h).	$[Sn(OH)_6]^{--}$ Symétrie O_h.	Symétrie D_{3d}.	Symétrie S_6.	Description (*).
ν_3, F_{1u}	ν_6, F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\nu(O-H)$
	ν_8, F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\delta(\widehat{O-Sn-O})$
ν_4, F_{1u}	ν_7, F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\delta(O-H)$
	ν_9, F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\nu(Sn-O)$
ν_6, F_{2u}	ν_{12}, F_{2u}	$A_{1u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\delta(O-H)$
	ν_{13}, F_{2u}	$A_{1u} + E_u$	$A_u + E_u$	$\delta(\widehat{O-Sn-O})$

(*) ν, vibration de valence; δ, vibration de déformation.

Dans la symétrie réelle prévisible pour l'ion complexe libre $[Sn(OH)_6]^{--}$, on peut, en conclusion, s'attendre, dans le spectre infraourge, à six bandes, probablement doubles, si l'on recourt à un pouvoir de résolution assez élevé. Si l'effet du champ cristallin est suffisamment important, il peut

produire une complexité ultérieure, par abaissement de la symétrie et couplage entre les vibrations des quatre ions dans la maille élémentaire.

3. *Attribution des résultats expérimentaux.* — Les spectres complets des composés, étudiés entre 2 et 150 μ, sont rassemblés dans le tableau II (nombres d'ondes en cm^{-1}) et comparés à celui du stannate de sodium $Na_2(Sn(OH)_6]$, étudié par R. L. Williams et R. J. Pace [7].

On peut immédiatement observer l'existence d'au moins cinq régions fortes d'absorption, montrant généralement des doublets.

TABLEAU II.

Bandes d'absorption infrarouge des hexahydroxystannates métalliques entre 5 000 *et* 70 cm^{-1}.

Zn.	Cd.	Mg.	Cu.	Co.	Ni.	Na.	Attribution.
3 160	3 205	3 260	~3 150	3 160	3 260	3 597	$\nu(O-H)$ liés
3 095	3 105	3 110	3 090	3 050	3 120	3 493	–
~2 280	~2 210	~2 320	~2 320	~2 280	~2 310	–	$2\nu_7$
1 630	1 625	1 630	1 625	1 627	1 622	–	H_2O
~1 510	....	~1 500	....	~1 490	~1 500	–	$2\nu_{12}$
1 368	1 380	1 395	....	1 375	1 372	–	$\nu_7+\nu_8$
1 172	1 135	1 172	1 173	1 175	1 187	898	$\delta(O-H)$ (ν_7)
1 095	1 060	1 095	1 085	1 110	?	–	–
845	812	~ 820	845	840	850	–	$\delta(O-H)$ (ν_{12})
760	744	745	725	745	785	–	–
523	521	545	532	534	532	–	$\nu(Sn-O)$ (ν_9)
~ 455	–	408	–	–	–	–	–
260	245	285	266	266	270	–	$\delta(\widehat{O-Sn-O})$ (ν_8)
(150)	(170)	(170)	(160?)	(170)	(160)	–	$\delta(\widehat{O-Sn-O})$ (ν_{13})
–	(120)	–	–	–	–	–	–

En premier lieu, tous les stannates de métaux bivalents étudiés, présentent une absorption forte et large, avec deux maximums situés entre 3 000 et 3 260 cm^{-1}, suivant le métal. Ces bandes correspondent sans doute aux vibrations de valence A_u et E_u de groupements O—H liés par ponts d'hydrogène, comme le confirme leur largeur. Dans le cas du sel de sodium, on relève un doublet centré vers 3 530 cm^{-1}, ce qui correspond à une liaison beaucoup moins forte.

Vers les plus petits nombres d'ondes, nous trouvons une suite de bandes très faibles, et parfois même difficiles à mettre en évidence, qu'il est aisé d'attribuer à des harmoniques ou à des combinaisons de fondamentales de plus basse fréquence. Toutefois, l'absorption vers 1630 cm^{-1} pourrait être due, au moins partiellement, à des traces d'eau absorbée (déforma-

tion O—H), étant donné sa tendance à diminuer d'intensité par dessèchement prolongé des substances étudiées.

Dans la région des vibrations de déformation δ(O—H), se manifestent deux couples de bandes intenses, centrées respectivement vers 1100 et 800 cm^{-1}. Le doublet de fréquence plus élevée correspond aux vibrations A_u et E_u dérivées de $\nu_7(F_{1u})$, tant à cause de son intensité, que du fait que cette vibration n'est pas une déformation δ(O—H) pure, mais possède une certaine contribution de vibrations de valence. L'autre doublet, moins intense, vers 800 cm^{-1}, est alors à relier aux vibrations correspondantes, dérivant de $\nu_{12}(F_{2u})$.

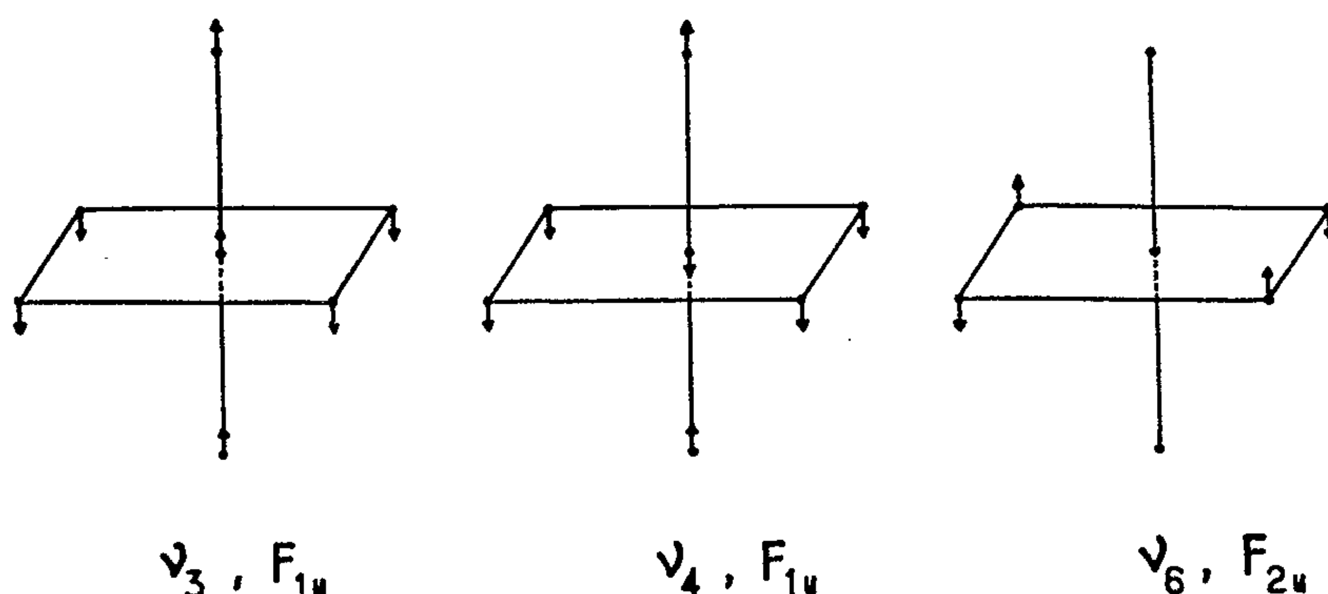


Fig. 2.

Le spectre du stannate de sodium montre, dans cette région, une seule bande à 898 cm^{-1}. Dans ce cas, la force des liaisons hydrogène n'est probablement pas suffisante pour déterminer, dans l'ion complexe, une symétrie S_6, et la bande en question correspond à la vibration $\nu_7(F_{1u})$, seule active en infrarouge dans la symétrie O_h. La fréquence de déformation δ(O—H) se déplace donc vers les plus grands nombres d'ondes quand la force de la liaison hydrogène augmente.

Tous les hydroxystannates présentent, vers 530 cm^{-1}, une bande intense et large, parfois dédoublée, attribuable à la vibration de valence Sn—O. La difficulté de mettre en évidence le dédoublement prévu dans la symétrie S_6 montre que le squelette SnO_6 garde essentiellement une symétrie pseudo-octaédrique O_h. Il en est de même pour la bande très intense vers 260 cm^{-1}, qui s'attribue facilement à la vibration de déformation angulaire O—Sn—O(ν_8). Elle aussi montre toutefois dans quelques spectres une faible tendance à se dédoubler.

Dans ces conditions, il est naturel que la vibration de déformation ν_{13}, de classe F_{2u} et pourtant inactive dans la symétrie O_h, se manifeste dans nos spectres par une seule bande très faible et incertaine, centrée généralement vers 170 cm^{-1}, et dédoublée seulement dans le Cd[Sn(OH_6)].

En conclusion, les spectres d'absorption infrarouges des hydroxystannates étudiés confirment une structure de symétrie S_6 pour l'ion complexe $[Sn(OH)_6]^{--}$ à l'état cristallin. Tous les groupements O—H sont ainsi liés par ponts d'hydrogène (*fig.* 1). L'effet du champ cristallin reste trop faible pour être mis en évidence dans les conditions courantes de résolution.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) T. Dupuis, C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3080.
(2) I. Bellucci et N. Parravano, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 45, 1905, p. 142.
(3) H. Strunz et B. Contag, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
(4) V. Lorenzelli, *Rev. Opt.*, 42, 1963, p. 129.
(5) P. Delorme et V. Lorenzelli, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 589.
(6) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, Van Nostrand, 1945.
(7) R. L. Williams et R. J. Pace, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4143.

(*Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne*
et *Laboratoire de Pédologie de l'Université de Poitiers.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude du niveau métastable* 5^3P_2 *du cadmium excité par bombardement électronique.* Note (*) de Mme **Mireille Barrat**, transmise par M. Alfred Kastler.

Introduction. — Dehmelt a le premier observé la résonance magnétique d'atomes métastables alignés par bombardement électronique (1); divers auteurs ont repris son expérience et étudié ainsi le niveau $6\,^3P_2$ du mercure [(2), (3)]. Nous rapportons ci-après les résultats d'expériences similaires relatives au niveau $5\,^3P_2$ du cadmium; la résonance magnétique est détectée par mesure de la variation de l'absorption par les atomes métastables de la raie 5 085 Å ($5\,^3P_2 - 6\,^3S_1$).

Appareillage. — Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 1.

La cellule à bombardement électronique a été décrite dans des publications précédentes [(4), (5)]; dans cette expérience, la tension d'accélération des électrons est d'environ 13 V, le débit, d'environ 25 mA. La cellule était chauffée à une température variant de 250 à 300°C, ce qui correspond à un nombre N d'atomes de cadmium par centimètre cube variant de 0,9 à $7{,}5.10^{14}$.

Une lampe O. S. A. à cadmium excitée par haute fréquence émet un faisceau lumineux dans lequel on filtre la raie 5 085 Å et qu'on polarise avec un vecteur électrique parallèle au champ magnétique statique $\vec{H}_0$. Ce faisceau traverse la cellule à bombardement électronique et est détecté par un photomultiplicateur. En présence de l'excitation électronique qui porte des atomes de cadmium dans le niveau métastable $5\,^3P_2$, le coefficient d'absorption de la vapeur pour la raie 5 085 Å devient de l'ordre de quelques pour-cent et peut atteindre 40 % environ aux densités d'atomes les plus élevées. Le signal de résonance magnétique se traduit par une variation de cette absorption, qui passe de quelques pour-cent quand N est petit à 0,1 % environ quand N est grand, en raison de la désorientation par collisions des atomes métastables. Il correspond donc à une très faible variation, ne dépassant pas 1/1000, du flux lumineux reçu par le photomultiplicateur. On obtient un rapport signal sur bruit suffisant, au moins égal à 15, en modulant à 35 Hz en ondes carrées la puissance H. F. de l'émetteur utilisé pour la résonance magnétique; le signal, modulé à 35 Hz, est amplifié sélectivement et détecté à l'aide d'une détection synchrone.

Les champs magnétiques parasites créés par les courants de chauffage du four et de chauffage de la cathode de la cellule à bombardement électronique sont éliminés de la façon suivante : une diode montée en série permet de n'utiliser pour ces chauffages qu'une seule alternance du courant alternatif à 50 Hz du secteur; un vibreur alimenté par le secteur ne relie entre

eux les deux premiers étages de l'amplificateur que pendant les demi-périodes où les courants de chauffage sont interrompus.

Résultats. — *a. Facteur de Landé.* — Le champ magnétique statique est étalonné à l'aide de la résonance magnétique du niveau $5\,^3P_1$, de facteur de Landé connu [(6), (7)], qu'on observe en masquant la lampe et en changeant le filtre optique afin de détecter la raie de résonance 3261 Å ($5\,^1S_0 — 5\,^3P_1$). Les mesures ont été faites aux fréquences de 28 et 50 MHz. La moyenne de nos résultats conduit à

$$\frac{g_J(5\,^3P_2)}{g_J(5\,^3P_1)} = 1{,}000\,56 \pm 0{,}000\,10.$$

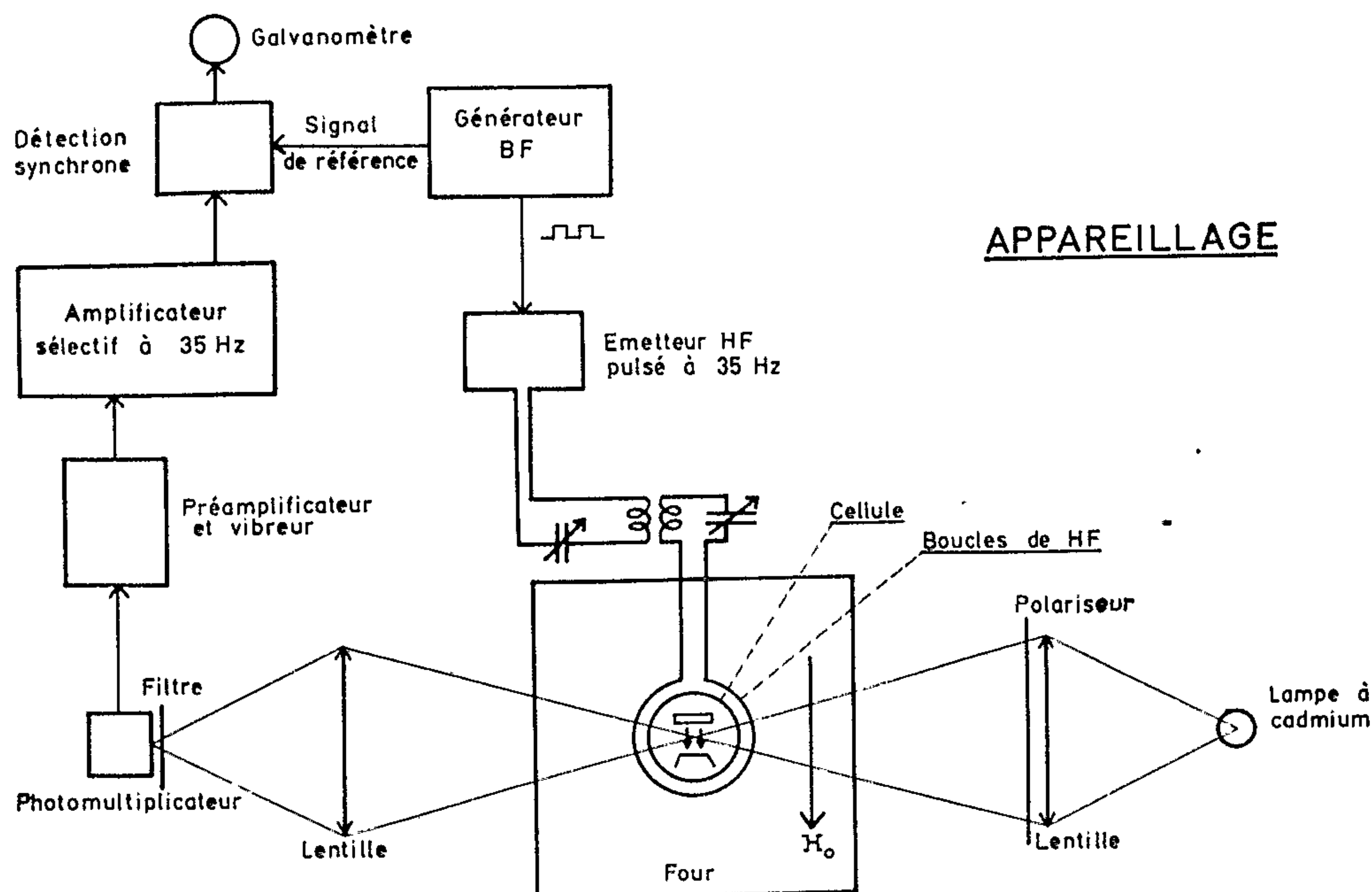


Fig. 1.

La marge d'erreur indiquée correspond à trois fois la dispersion moyenne des résultats. Si l'on prend

$$g_J(5\,^3P_1) = 1{,}499\,847 \pm 0{,}000\,009,$$

on en déduit :

$$g_J(5\,^3P_2) = 1{,}500\,70 \pm 0{,}000\,15.$$

b. Largeur des raies. — Pour éliminer tout élargissement dû à une faible inhomogénéité du champ magnétique statique, nous avons opéré à fréquence assez basse (5,5875 MHz). Pour chaque valeur de N, la largeur des raies de résonance magnétique extrapolée pour une puissance H. F. nulle conduit à une durée de cohérence (ou temps de relaxation transversal) τ des métastables. La courbe de la figure 2 représente $1/\tau$ en fonction de $N\sqrt{T}$ (T, température absolue). L'augmentation de $1/\tau$, quand N croît résulte des collisions dépolarisantes que les atomes métastables subissent contre les atomes de cadmium dans l'état fondamental.

La probabilité de collision par seconde pour un atome est [8]

$$Z = 4 N \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi R T}{M}}$$

(σ^2 étant la section de choc relative à ce processus, M la masse moléculaire du cadmium, R la constante des gaz parfaits). La pente de la droite repré-

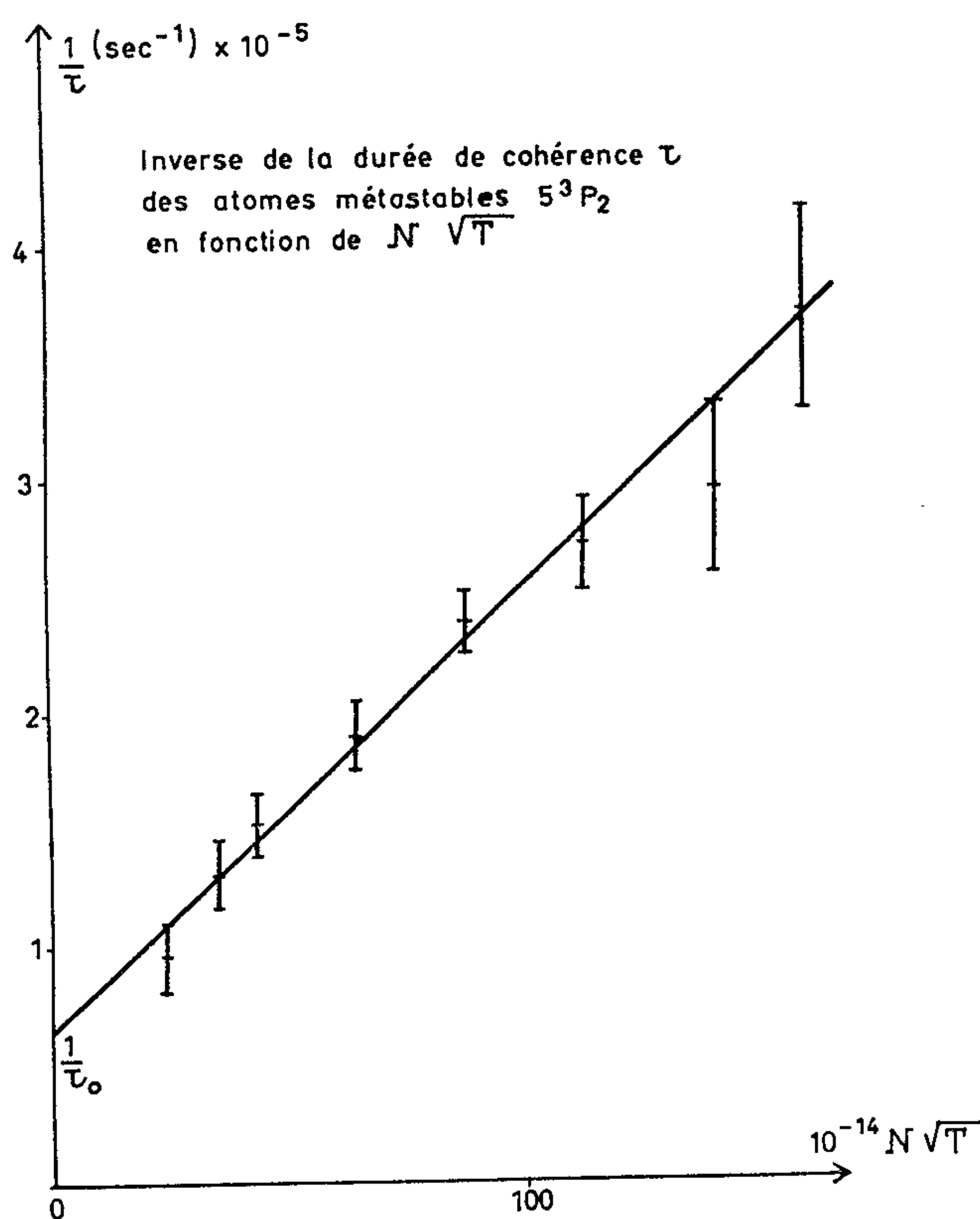


Fig. 2.

sentant $1/\tau$ en fonction de $N\sqrt{T}$ permet donc de déterminer σ^2. Nos mesures conduisent à

$$\sigma^2 = (0,31 \pm 0,05) \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2.$$

La marge d'erreur que nous admettons résulte non seulement de l'imprécision des mesures de largeur, mais aussi des incertitudes sur T et N.

Lorsque $N\sqrt{T} \to 0$, τ tend vers une limite τ_0 qui est le temps moyen mis par un atome métastable depuis son excitation pour atteindre la paroi ou les électrodes de la cellule à bombardement électronique, sur lesquelles il se désexcite. Un calcul approximatif tenant compte de la forme géométrique et des dimensions des électrodes (plaques carrées parallèles de 2 cm de côté, distantes de 4 mm) permet de prévoir comme ordre de grandeur de ce temps $1,25 \cdot 10^{-5}$ s alors que l'expérience donne

$$\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-5}\ \text{s}.$$

c. Durée de vie moyenne T_m *des métastables.* — Si l'excitation électronique cesse brusquement, les atomes métastables disparaissent et le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur augmente avec une constante de temps T_m, durée de vie moyenne des métastables. On mesure T_m en hachant en ondes carrées à front raide (temps de coupure inférieur à 1 μs) la tension qui accélère les électrons et en observant le signal provenant

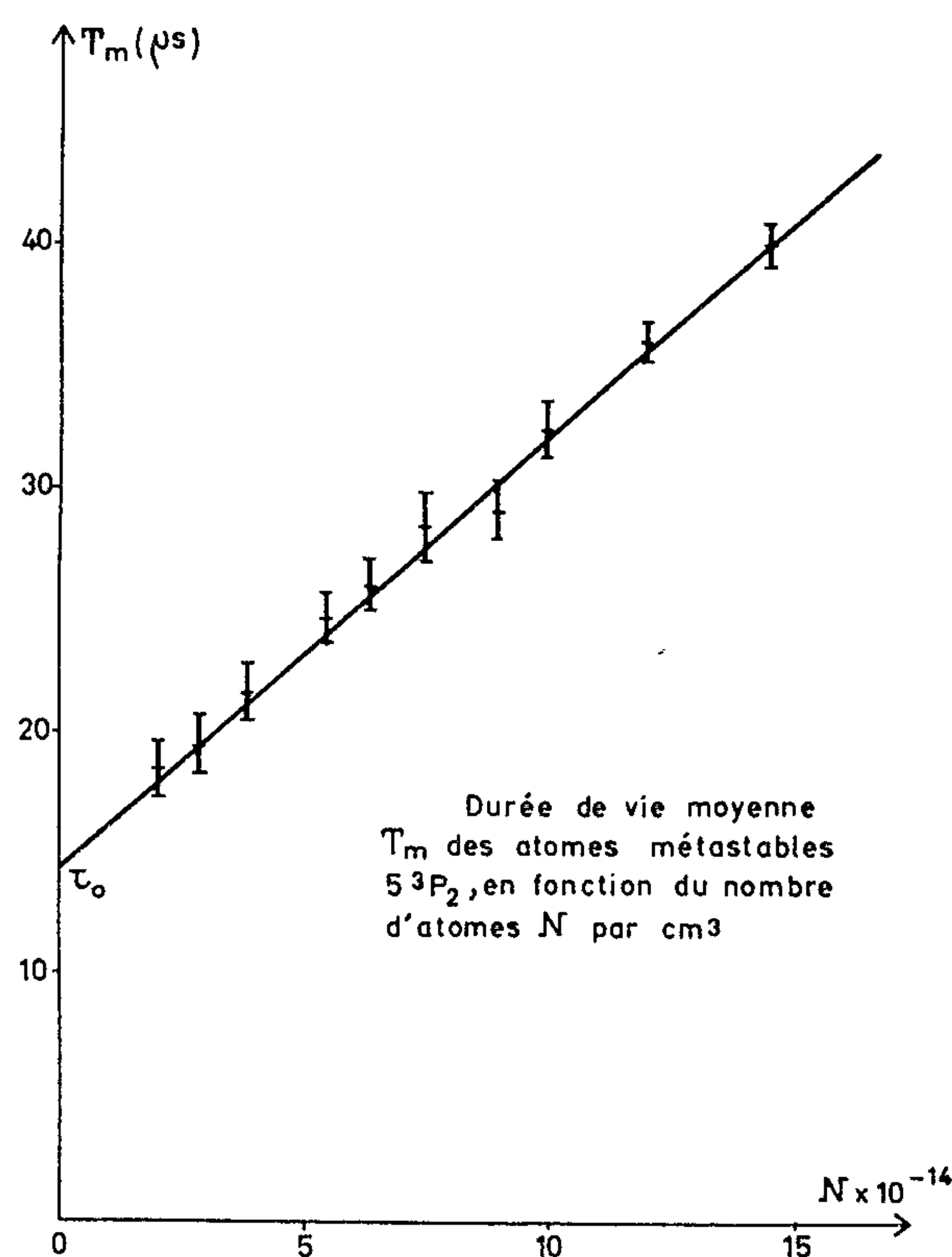


Fig. 3.

du photomultiplicateur à l'oscillographe cathodique. On trouve que T_m augmente quand N augmente (*fig.* 3). Ceci indique que, si les métastables sont dépolarisés par les collisions contre les atomes à l'état fondamental (diminution de τ), ils ne sont pas détruits par ces collisions qui les protègent au contraire des parois. La valeur limite de T_m, quand $N \to 0$ coïncide d'ailleurs avec τ_0.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1125.
(2) B. B. AUBREY et L. C. BRADLEY, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, 5, 1960, p. 274.
(3) M. BAUMANN, *Z. Phys.*, 173, 1963, p. 519.
(4) J. C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 169.
(5) Mme M. BARRAT et J.-P. BARRAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1463.
(6) J.-P. BARRAT et P. SALLIOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2517.
(7) P. THADDEUS et R. NOVICK, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1774.
(8) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and excited atoms*, Cambridge University Press, New-York, 1961, p. 155.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux. Étude des bandes ν_{0-2} et ν_{0-4}.* Note (*) de MM. **Claude Haeusler** et **Claude Meyer**, présentée par M. Alfred Kastler.

Analyse des bandes d'absorption ν_{0-2} et ν_{0-4} de l'acide iodhydrique gazeux. La mesure des nombres d'onde des raies de vibration-rotation a permis de déterminer les nouvelles constantes rotationnelles : $B_2 = 6,0828$ cm^{-1} et $B_4 = 5,7317$ cm^{-1} ainsi que les centres des bandes $\nu_{0-2} = 4\,379,226$ cm^{-1} et $\nu_{0-4} = 8\,434,721$ cm^{-1}.

Les bandes d'absorption infrarouge ν_{0-2} et ν_{0-4}, correspondant respectivement aux transitions vibrationnelles $v = 0$ à $v = 2$ et $v = 0$ à $v = 4$, ont déjà été étudiées dans le passé. La bande première harmonique a fait l'objet de travaux de A. H. Nielsen et H. H. Nielsen (1) en 1935. Quant à la bande troisième harmonique, S. M. Naude et H. Verleger (2) l'ont analysée en 1950, mais l'intensité faible de cette bande ne leur a pas permis d'examiner plus de sept raies.

Afin de déterminer avec précision les constantes de vibration et de rotation de la molécule d'acide iodhydrique, nous avons été conduits à reprendre l'étude de ces bandes. Nous disposons, en outre, pour déterminer ces constantes de résultats de mesures effectuées sur la bande fondamentale (3) et sur la deuxième harmonique (4).

Nous nous proposons dans ce qui va suivre, de fournir nos résultats de mesures sur les bandes ν_{0-2} et ν_{0-4}, ainsi que les constantes rotationnelles relatives aux niveaux vibrationnels $v = 0, 2, 4$. L'ensemble des constantes qu'on peut espérer déterminer à partir du spectre de vibration-rotation de l'acide iodhydrique gazeux, fera l'objet d'un article en préparation.

Nous disposons d'un spectrographe (5) du type Czerny équipé d'un réseau ayant 600 traits par millimètre; la résolvance atteint 65 000 environ, lorsque l'appareil est utilisé dans le premier ordre de diffraction du réseau. La méthode d'étalonnage employée, consiste à enregistrer simultanément le spectre d'absorption à étudier et un spectre cannelé permettant de définir la position spectrale des raies d'absorption par rapport à des raies étalon. Le spectre cannelé est obtenu en projetant sur la fente d'entrée du spectrographe les franges à l'infini d'un étalon Perot-Fabry. La source de référence est une lampe contenant l'isotope 198 du mercure, alimentée par un générateur haute fréquence. Les longueurs d'onde des raies émises ont été relevées dans l'article de V. Kaufman (6).

Pour l'analyse de la bande ν_{0-2}, nous avons utilisé une cuve de 1 m de longueur, terminée par des faces en verre; la pression de gaz était approximativement de 50 cm de mercure. Le spectrographe fonctionnait dans le premier ordre de diffraction du réseau. L'intensité faible de la bande ν_{0-4}, nous a conduits à utiliser une cuve à réflexion multiple du type White.

Ce qui nous a permis de réaliser un parcours de 12 m. La pression du gaz était de l'ordre de 21 cm de mercure. Le spectrographe fonctionnait alors dans le deuxième ordre de diffraction du réseau.

TABLEAU I.

Nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation de la bande ν_{0-2}.

m.	ν_{obs} (cm^{-1}).	ν_{calc} (cm^{-1}).	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (cm^{-1}).
− 12	4 181,093	4 181,095	− 0,002
− 11	4 201,177	4 201,174	+ 0,003
− 10	4 220,620	4 220,621	− 0,001
− 9	4 239,438	4 239,431	+ 0,007
− 8	4 257,590	4 257,598	− 0,008
− 7	4 275,116	4 275,119	− 0,003
− 6	4 291,988	4 291,987	+ 0,001
− 5	4 308,201	4 308,199	+ 0,002
− 4	4 323,745	4 323,748	− 0,003
− 3	4 338,632	4 338,630	+ 0,002
− 2	4 352,843	4 352,841	+ 0,002
− 1	4 366,369	4 366,374	− 0,005
+ 1	4 391,394	4 391,391	+ 0,003
+ 2	4 402,867	4 402,863	+ 0,004
+ 3	4 413,640	4 413,639	+ 0,001
+ 4	4 423,713	4 423,714	− 0,001
+ 5	4 433,080	4 433,081	− 0,001
+ 6	4 441,738	4 441,737	+ 0,001
+ 7	4 449,674	4 449,676	− 0,002
+ 8	4 456,895	4 456,893	+ 0,002
+ 9	4 463,381	4 463,384	− 0,003
+ 10	4 469,138	4 469,143	− 0,005
+ 11	4 474,167	4 474,165	+ 0,002
+ 12	4 478,448	4 478,446	+ 0,002
+ 13	4 481,980	4 481,980	0,000

Les résultats des mesures effectuées sur la bande ν_{0-2} figurent dans le tableau I, la précision absolue est de l'ordre de 0,01 cm^{-1}. Dans le tableau II figurent les résultats des mesures sur la bande ν_{0-4}, la précision absolue est inférieure, on l'estime à 0,02 cm^{-1} au mieux. Dans les deux cas, la précision relative est meilleure. Nous observons sur la bande ν_{0-4}, un retournement dans la position des raies de la branche R, très marqué, ce qu'on peut constater sur le tableau II (à partir de la raie $m = 9$, les nombres d'onde décroissent).

Les raies de vibration-rotation relatives à une molécule diatomique ont des nombres d'onde définis par la relation

$$\nu = \nu_{v''-v'} + (B_{v'} + B_{v''})\, m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})\, m^2 - 2\,(D_{v'} + D_{v''})\, m^3 - (D_{v'} - D_{v''})\, m^4,$$

v'', nombre quantique de vibration du niveau de départ;
v', nombre quantique de vibration du niveau d'arrivée.

TABLEAU II.

Nombres d'onde rapportés au vide des raies de vibration-rotation de la bande $\nu_{0\text{-}4}$.

m.	ν_{obs} (cm^{-1}).	ν_{calc} (cm^{-1}).	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (cm^{-1}).
— 9	8 269,652	8 269,652	0,000
— 8	8 293,436	8 293,437	— 0,001
— 7	8 315,874	8 315,872	+ 0,002
— 6	8 336,948	8 336,953	— 0,005
— 5	8 356,674	8 356,675	— 0,001
— 4	8 375,034	8 375,032	+ 0,002
— 3	8 392,026	8 392,021	+ 0,005
— 2	8 407,634	8 407,635	— 0,001
— 1	8 421,874	8 421,870	+ 0,004
+ 1	8 446,186	8 446,184	+ 0,002
+ 2	8 456,244	8 456,253	— 0,009
+ 3	8 464,916	8 464,923	— 0,007
+ 4	8 472,184	8 472,190	— 0,006
+ 5	8 478,056	8 478,048	+ 0,008
+ 6	8 482,498	8 482,493	+ 0,005
+ 7	8 485,522	8 485,519	+ 0,003
+ 8	8 487,124	8 487,122	+ 0,002
+ 9	8 487,292	8 487,297	— 0,005
+ 10	8 486,024	8 486,039	— 0,015
+ 11	8 483,302	8 483,344	— 0,042

Rappelons la signification du nombre m en fonction du nombre quantique de rotation J :

$m = -J$ pour la branche P;

$m = J + 1$ pour la branche R.

En remplaçant dans cette expression les nombres d'onde par les valeurs mesurées expérimentalement, ceci pour chacune des bandes $\nu_{0\text{-}2}$ et $\nu_{0\text{-}4}$, nous déterminons les constantes B_0, B_2, B_4 et D_0, D_2, D_4. Afin d'atteindre les valeurs les plus probables de ces coefficients, nous opérons par la méthode de calcul des moindres carrés.

Le coefficient D_v est petit, quant à sa variation en fonction de v, nous n'avons pu obtenir de résultats cohérents entre les diverses bandes étudiées (bande $\nu_{0\text{-}3}$ comprise). Cette variation intervient dans la relation précédente comme coefficient du terme en m^4, c'est-à-dire que pour la déterminer avec une précision suffisante, il faudrait pouvoir étudier des raies correspondant à une valeur de m élevée. Ce qui signifie pratiquement des mesures effectuées avec un parcours d'absorption très long que nous n'avons pu réaliser. En conséquence, on a limité l'expression donnant le nombre d'onde des raies au terme en m^3, ce qui revient à poser

$$D_{v'} = D_{v''} = D.$$

La méthode des moindres carrés appliquée à cette expression simplifiée permet d'obtenir les coefficients qui figurent dans le tableau III. Notons

qu'en ce qui concerne les constantes B_0, B_2 et B_4, leur valeur reste inchangée (dans les limites du nombre de chiffres significatifs fournis), lorsque nous appliquons la méthode des moindres carrés à l'expression plus générale comportant le terme en m^4. Dans la seconde colonne des tableaux I et II, nous avons porté les valeurs des nombres d'onde calculées à partir des constantes du tableau III.

TABLEAU III.

Les nombres d'onde sont rapportés au vide.

	ν_{0-2} (cm^{-1}).	ν_{0-4} (cm^{-1}).
B_0	6,4262	6,4261
B_2	6,0828	-
B_4	-	5,7317
D......................	0,000 207	0,000 205
ν_{0-n}	4 379,226	8 434,721

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) A. H. NIELSEN et H. H. NIELSEN, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 585.
([2]) S. M. NAUDE et H. VERLEGER, *Proc. Phys. Soc.*, A 63, 1950, p. 470.
([3]) D. R. J. BOYD et H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta*, 5, 1952, p. 308.
([4]) C. HAEUSLER, NGUYEN VAN THANH et P. BARCHEWITZ, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 289.
([5]) C. HAEUSLER, Y. CORNET et P. BARCHEWITZ, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 810.
([6]) V. KAUFMAN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 866.

(Laboratoire d'Infrarouge-Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de fluorescence du radical benzyle piégé dans une matrice cristalline de méthylcyclohexane.* Note (*) de M. **Jean Ripoche**, présentée par M. Alfred Kastler.

1. Les verres rigides organiques constitués de mélanges d'hydrocarbures refroidis à la température de l'air liquide (E. P. A., M. P., I. M_4.) sont très souvent utilisés avec succès pour isoler des radicaux libres et favoriser ainsi leur stabilité. On a pu étudier les spectres d'absorption et de fluorescence du radical benzyle [G. Porter ([1]), S. Leach ([2]), ([3])] produit par dissociation photochimique. Il est possible d'observer de tels spectres dans un condensat obtenu à partir des produits formés par la décharge haute fréquence dans du toluène [M. Vacher, Y. Lortie ([4]), ([5])]. Nous obtenons de même un spectre d'émission de fluorescence du radical benzyle quand celui-ci est produit par dissociation photochimique du toluène dans une matrice de cyclohexane amorphe formée par condensation d'un mélange gazeux sur une plaque de laiton refroidie à 83°K. Dans ces divers cas, les spectres de fluorescence sont constitués de bandes larges, très voisines de celles obtenues par S. Leach ([2]) dans l'E. P. A.

2. La méthode qui consiste à remplacer l'une des molécules d'un réseau cristallin par une des molécules du produit à étudier a fourni des possibilités d'étude pour le naphtalène dans le durène, le stilbène dans le dibenzyle ou le tolane, car elle permet d'obtenir des spectres de bandes fines [Mc Clure ([6]), A. F. Prikhotko ([7])]. E. V. Shpolsky ([8]) a montré que les spectres sont finement résolus quand la matrice cristalline appartient à une classe de composés complètement différente de celle des molécules piégées. Il est possible de trouver des matrices convenables pour de nombreux composés (naphtalène, pyrène, etc.) parmi les hydrocarbures aliphatiques normaux (exemple : *n* pentane, *n* hexane, etc.). Cette méthode a été employée avec succès par L. Pesteil et A. Ciais [([9]), ([10])] pour une étude des hydrocarbures aromatiques et par P. Longin ([11]) pour une étude des aldéhydes aliphatiques et aromatiques. Le cyclohexane est utilisé comme matrice cristalline par J. D. Spangler et H. Sponer ([12]), A. Rousset et coll. ([13]) pour étudier les spectres d'absorption et de luminescence du benzène, par Y. Kanda et R. Shimada ([14]) pour étudier les spectres d'émission triplet-singulet du toluène, des *o*-, *m*-, *p*-xylènes. L. Grajcar et S. Leach [([15]), ([16])] ont appliqué cette méthode à l'étude de la luminescence du radical benzyle.

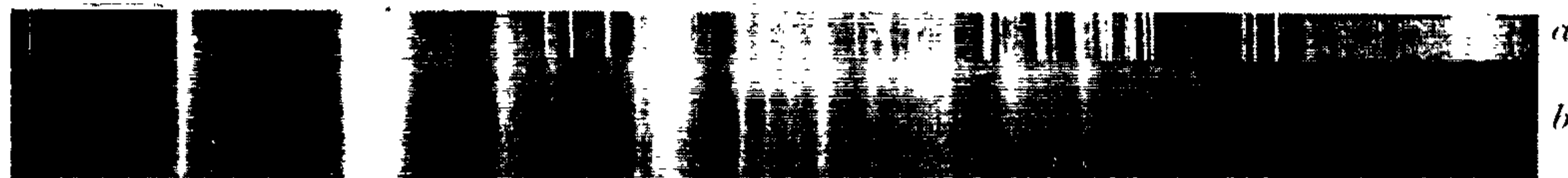
3. A notre connaissance, les chercheurs qui ont piégé des molécules dans des matrices rigides ont toujours utilisé le méthylcyclohexane comme composant dans des mélanges donnant des verres rigides (M. P. ou I. M_4.). Nous avons tenté de l'utiliser comme matrice cristalline pour piéger le toluène et le radical benzyle qui en dérive par dissociation photochimique.

Pour produire cette dissociation par photolyse-éclair, nous avons réalisé une lampe-flash démontable à éclairage en bout ([17]). Son alimentation est un générateur de courant de choc ([18]). Remplie de xénon à une pression de 1 torr, elle peut supporter des éclairs d'énergie maximale de 6 kJ d'une durée de mi-amplitude d'intensité lumineuse de 50 μs. Le rayonnement de la lampe atteint les molécules du mélange (méthylcyclohexane + toluène 10^{-2} M/l) contenu dans une petite cuve de laiton à fenêtres de quartz ([19]) placée à la partie inférieure d'un cryostat à air liquide ([20]).

La fluorescence du radical benzyle est excitée par le rayonnement d'une lampe Philips SP 500 filtré par un verre de Wood. Cette fluorescence est particulièrement intense, plus que dans le cyclohexane.

Cette intensité est due au fait que la concentration en radicaux libres est plus grande. En effet, sur le fond continu d'émission de la luminescence, on aperçoit les bandes d'absorption très voisines des bandes les plus intenses observées par Porter ([1]) à 22 090, 22 850, 23 090 cm^{-1} dans un verre rigide de M. P. Nous pensons poursuivre ce travail pour obtenir le spectre d'absorption du radical benzyle dans une matrice cristalline de méthylcyclohexane.

Nous reproduisons ci-dessous un spectre d'émission de fluorescence du radical benzyle dans cette matrice à la température de 83°K.



a, arc au fer + radical benzyle; *b*, radical benzyle.

La première bande se situe à 4618 Å et le spectre est constitué d'une trentaine de bandes parfaitement visibles et de quelques autres pour lesquelles la détermination est moins sûre.

Au cours des divers essais, nous n'avons observé ni variation des intensités relatives des bandes, ni apparition de bandes supplémentaires comme cela se produit lorsqu'on utilise du cyclohexane qui cristallise sous deux formes différentes (cubique et monoclinique). Nous pensons que la forme cristalline du méthylcyclohexane serait unique dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérons : vitesse de refroidissement, 1,3°K/s; température finale de la solution rigide, 83°K.

Dans ces conditions, si la concentration de toluène atteint 0,4 M/l, on peut obtenir un verre rigide dans lequel le radical benzyle est piégé, mais le spectre de fluorescence est mal résolu et est à nouveau constitué de bandes larges.

Notons que la matrice cristalline de méthylcyclohexane, convenable pour le toluène et le radical benzyle, peut être utilisée très certainement

pour de nombreuses molécules organiques. Des essais effectués avec le benzaldéhyde ont montré qu'il est possible d'obtenir un spectre de bandes relativement fines dans une telle matrice.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) G. Porter et E. Strachan, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 229.
(2) S. Leach, *Intern. Conf. Lum. Org. Inorg. Mater.*, New York, 1962, p. 176.
(3) S. Leach et L. Grajcar, *5th Intern. Symp. Free Radicals*, Uppsala, 1961; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1014.
(4) Mlle Y. Lortie, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 520.
(5) M. Vacher et Mlle Y. Lortie, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 733.
(6) D. S. Mc Clure, *Solid State Physics*, 8, 1959.
(7) A. F. Prikhotko et M. T. Shpak, *Optik. Specktr.*, 7, 1958, p. 44.
(8) E. V. Shpolsky, *Sov. Phys. Uspekhi*, 5, 1962, p. 521.
(9) Mlle A. Ciais et Mme L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311.
(10) Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.
(11) Mme P. Longin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 865.
(12) J. D. Spangler et H. Sponer, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 169.
(13) C. Courpron, R. Lochet, Y. Meyer et A. Rousset, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3095 et 3549.
(14) Y. Kanda et R. Shimada, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 279.
(15) L. Grajcar et S. Leach, *6th Intern. Symp. Free Radicals*, Cambridge, 1963.
(16) L. Grajcar et S. Leach, 14e réunion annuelle de la Société de Chimie physique, Bordeaux, 1964.
(17) J. Ripoche, J. Y. Paugam et Mme R. Ganachaud (à paraître).
(18) J. Ripoche, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 48 A.
(19) J. Ripoche et P. Certenais, *Le vide* (sous presse).
(20) P. Certenais, *Diplôme d'Études supérieures*, Laboratoire de Physique moléculaire, Rennes.

(Laboratoire de Physique moléculaire,
de la Faculté des Sciences de Rennes.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Formation à basse température de défauts dans le silicium N bombardé par des rayons γ.* Note (*) de MM. **Jean Messier** et **Jorge Merlo Florès**, présentée par M. Francis Perrin.

On a étudié par mesure d'effet Hall et de résistivité dans du silicium N de haute résistivité, les conditions de formation à basse température d'un niveau situé à 160 meV de la bande de conduction. Le taux d'introduction de ce niveau en fonction de la température de bombardement ainsi que sa vitesse de formation à basse température, le différencie nettement des associations lacune-oxygène observées par résonance nucléaire.

Nous avons étudié dans du silicium N les conditions de formation à basse température d'un niveau d'énergie situé dans la bande interdite du silicium à 160 meV de la bande de conduction, et lié à la présence des défauts introduits par irradiation de rayons γ du ^{60}Co.

De nombreux travaux ont été effectués mettant en évidence l'existence de ce niveau (1). Après les travaux de Watkins et Corbett (2), Bemski (3), par résonance électronique, ce niveau a été attribué à une association lacune-oxygène. Ces auteurs avaient observé en particulier que le taux d'introduction de ce défaut diminuait fortement avec la température de bombardement ce qui était en accord avec les résultats obtenus par Wertheim (4), par mesure d'effet Hall et de résistivité.

Wertheim avait suggéré que cela était dû à une recombinaison des paires lacune-interstice primaires plus importante à basse température qu'à la température ordinaire.

Nos expériences ont été réalisées avec du silicium N de haute résistivité (300 à 1500 Ω.cm) purifié par le procédé de la « zone flottante », ayant une concentration en oxygène inférieure à 10^{16} atomes/cm^3. Les irradiations ont été effectuées avec une source de 10 000 Cu de ^{60}Co. Nous avons mesuré par effet Hall la variation du nombre de porteurs en fonction de la température entre 300 et 77°K, avant et après irradiation.

Nous avons irradié à la température ordinaire deux groupes d'échantillons de résistivité différente. Dans le premier groupe, de résistivité 1000 à 1500 Ω.cm, on observe essentiellement la formation du niveau d'énergie situé à 160 meV de la bande de conduction, dans le second groupe, de résistivité 300 à 600 Ω.cm, on observe en plus la formation d'autres niveaux d'énergie situés à plus de 400 meV de la bande de conduction. Les défauts, responsables de ces niveaux, sont stables pour des températures comprises entre 77 et 300°K.

Quand on irradie les mêmes types d'échantillons à 77°K et qu'on les recuit ensuite à la température ordinaire, on obtient les mêmes résultats. En particulier, le taux d'introduction du niveau situé à 160 meV ne dépend pas, dans les limites de précision des mesures expérimentales (3 %), de la température de bombardement. Ce taux d'introduction était de $9{,}4.10^{-4}$

défaut-cm^{-1}-photon^{-1} ($\sigma = 1{,}9.10^{-26}$ cm^2) dans le premier groupe et de $7{,}5.10^{-4}$ défaut-cm^{-1}-photon^{-1} ($\sigma = 1{,}5.10^{-26}$ cm^2) dans le deuxième groupe. Ces valeurs sont comparables à celles publiées par les différents auteurs ayant utilisé, comme source de rayonnement, du ^{60}Co, pour des bombardements effectués à la température ordinaire.

Remarquons que la constance du taux d'introduction en fonction de la température de bombardement est à rapprocher des résultats obtenus par Fan et Ramdas, par absorption infrarouge ([5]). L'intensité de la raie d'absorption à 11,98 μ ne dépend pas non plus de la température d'irradiation.

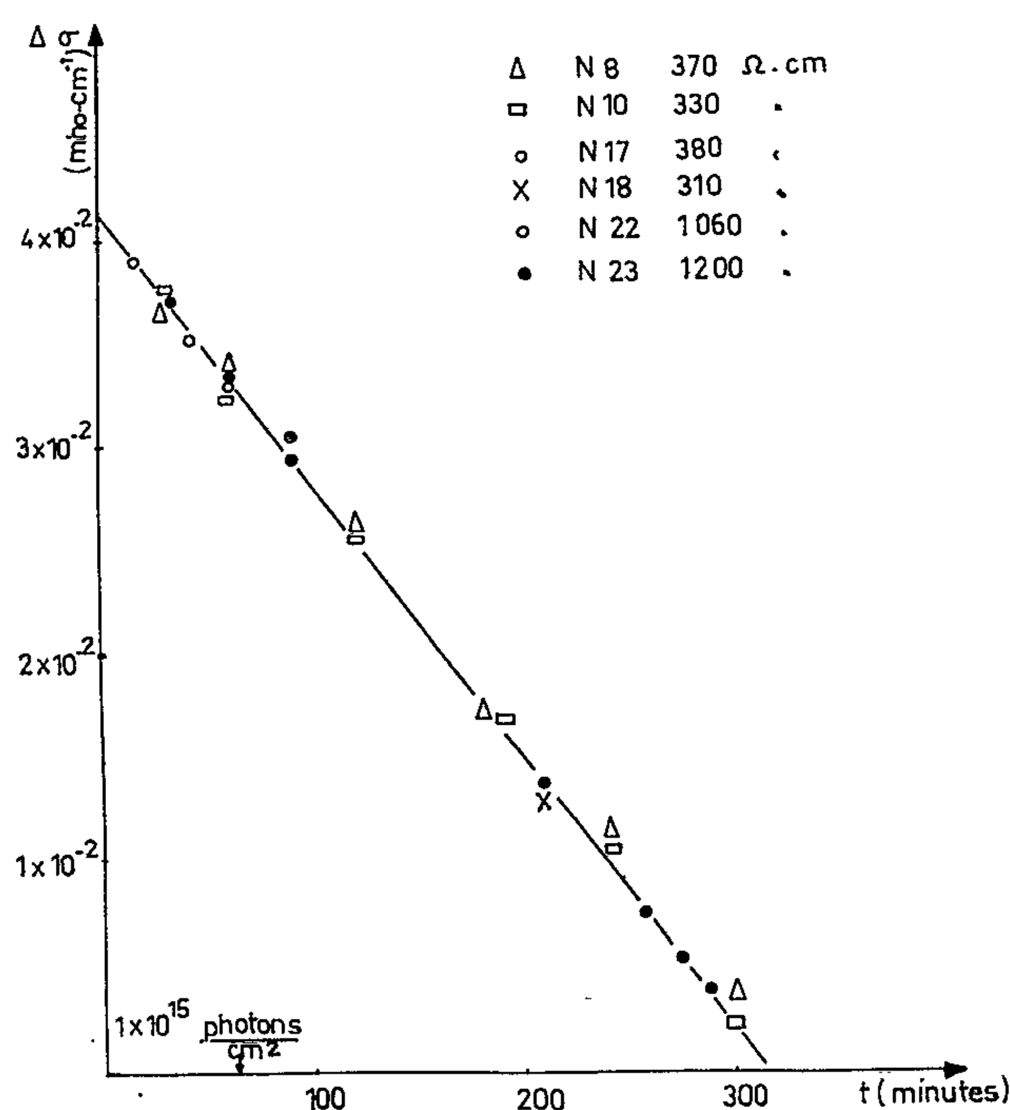


Fig. 1.

Étude des conditions de formation à basse température du niveau situé à 160 meV *de la bande de conduction.* — En bombardant à 77°K, on constate une diminution de conductivité identique pour tous les échantillons et proportionnelle au flux reçu (*fig.* 1). Le niveau de Fermi est alors situé entre 77 et 100 meV de la bande de conduction.

La diminution de conductivité cesse avec l'irradiation, et le nombre total de centres négatifs introduits ne varie pas de plus de 0,5 % en 5 jours, si l'on garde l'échantillon à cette température. Cela suggère que les niveaux formés, responsables de cette diminution de conductivité ne sont pas dus à des associations entre une lacune ou un interstitiel et une impureté chimique du réseau à moins que cette association ne se soit produite très rapidement. Nos expériences montrent que ce temps devrait être inférieur à 20 s.

Après irradiation à 77°K, on a fait subir à nos échantillons des recuits isochrones à des températures croissantes de 77 à 300°K, puis décroissantes de 300 à 77°K. La figure 2 montre, pour un échantillon de 310 Ω.cm,

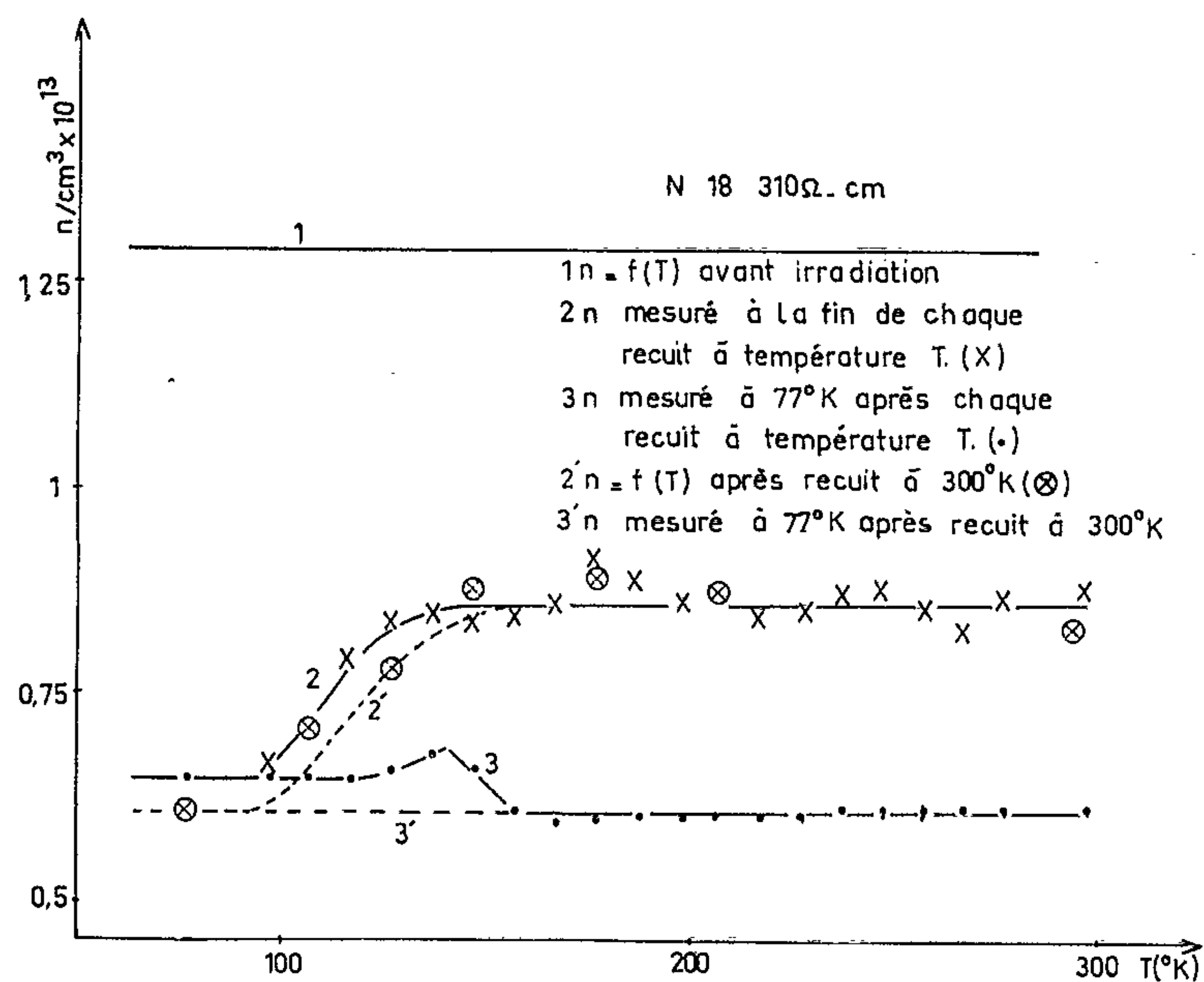


Fig. 2.

la variation du nombre de porteurs mesurée à la fin de chaque période de recuit de 10 mn à température T (courbe 2) et la variation du nombre de porteurs mesurée à 77°K après chaque recuit à température T (courbe 3), pour des températures croissantes. Les courbes 2′ et 3′ sont relatives

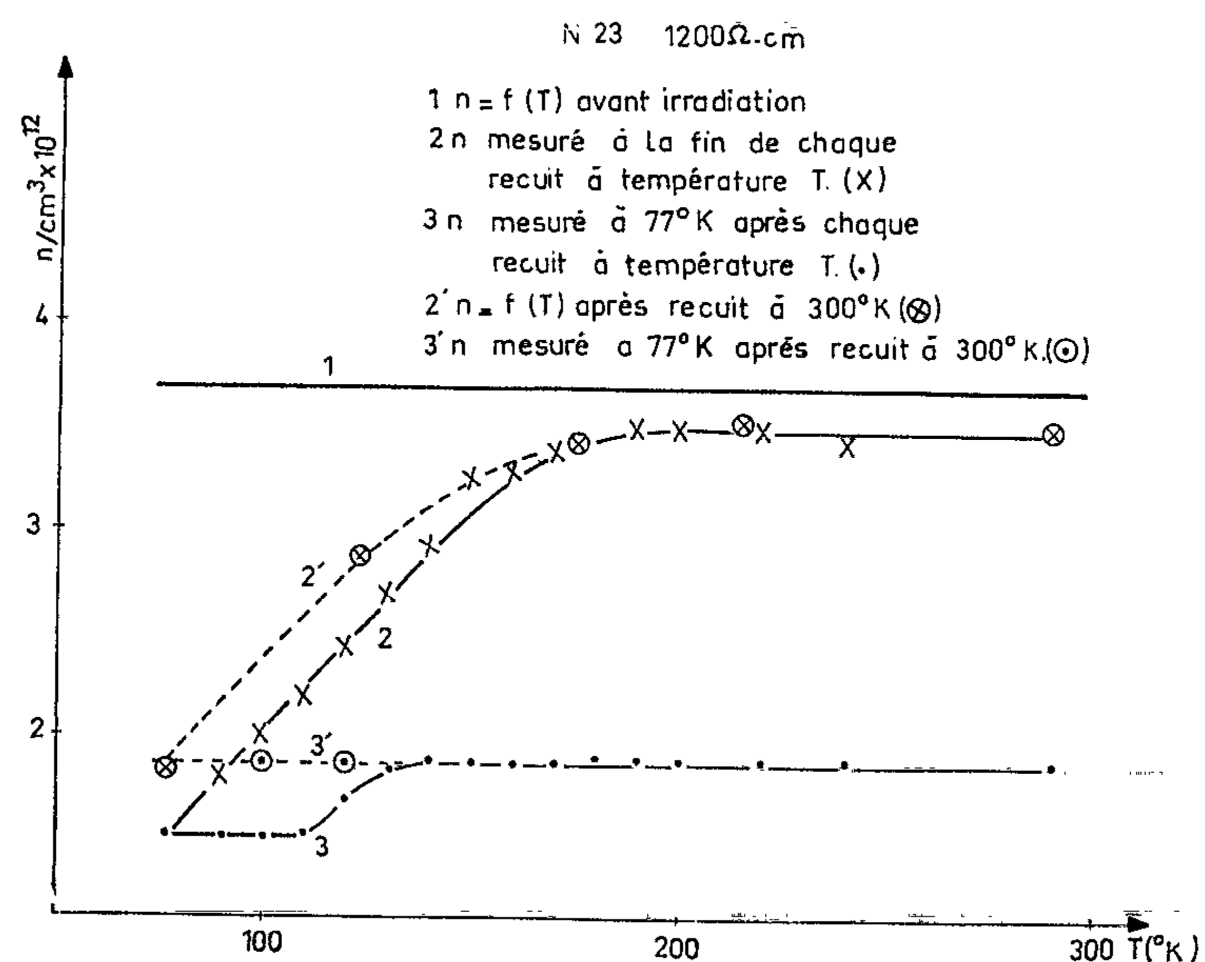


Fig. 3.

aux recuits effectués ensuite avec des températures décroissantes. A partir du moment où la température a atteint 200°K, on n'observe plus d'évolution des défauts dans cette gamme de température. La figure 3 montre les résultats obtenus avec un échantillon de 1200 Ω.cm. Sur la figure 2 on constate que le niveau à 160 meV est déjà entièrement formé à des températures inférieures à 120°K et comme il ne semble pas s'être formé pendant le cycle de recuit, il est probable qu'il s'est entièrement formé à 77°K pendant le bombardement.

En conclusion, nous dirons que par irradiation à la température de 77°K, on observe la formation d'un certain nombre de défauts primaires, immédiatement au moment de l'irradiation et proportionnellement au flux γ. Dans nos échantillons où le niveau de Fermi est situé au début de l'irradiation entre 77 et 87 meV de la bande de conduction, l'état de charge global de ces défauts est négatif. Aucun niveau d'énergie n'apparaît entre 50 et 100 meV de la bande de conduction, par contre 25 % de ces niveaux primaires sont situés entre 100 et 150 meV de la bande de conduction. Au cours de traitements de recuit, pour une position donnée du niveau de Fermi ($E_c - E_F = 80$ meV), on n'observe qu'une petite variation du nombre total de ces centres négatifs introduits pour des températures comprises entre 120 et 150°K. Cette variation pourrait correspondre à un mouvement à longue distance des lacunes observé par Watkins [6] dans du silicium P à une température un peu supérieure.

Par ailleurs, il semble difficile d'identifier les niveaux introduits à 160 meV de la bande de conduction avec les associations lacune-oxygène observées par résonance électronique [centre A de [2]]. En effet, le taux d'introduction des niveaux à 160 meV ne varie pas comme celui des centres A avec la température et, d'autre part, les niveaux situés à 160 meV semblent déjà formés à 77°K. Pour que l'association lacune-oxygène ait pu se former à cette température, il faudrait que l'énergie d'activation du processus de déplacement des lacunes soit de l'ordre de 170 meV, valeur extrêmement faible.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

[1] G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 1957, p. 1730; G. Rupprecht et C. A. Klein, *Ibid.*, 1959, p. 342; E. Sonder et L. C. Templeton, *J. Appl. Phys.*, 1960, p. 1279; N. A. Vitovkii, T. V. Mashovets et S. M. Ryvkin, *Fiz Tver Tela*, 4, 1962, p. 2845 et *Sov. Phys. Solid State*, 5, 1963, p. 2085; V. S. Vavilov, G. N. Galkin, V. M. Malovetskaya et A. F. Plotnikov, *Fiz Tver Tela*, 4, 1962, p. 1969 et *Sov. Phys. Solid State*, 4, 1962, p. 1442.

[2] G. D. Watkins, J. W. Corbett et R. M. Walker, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1198; G. D. Watkins et J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1001.

[3] G. Bemski, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1195.

[4] G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1272; 113, 1959, p. 568.

[5] A. K. Ramdas et H. Y. Fan, *Conférence de Kyoto* (*J. Phys. Soc. Japan*, 18, Sup. II, 1963, p. 33).

[6] G. D. Watkins, *Conférence de Kyoto* (*J. Phys. Soc. Japan*, 18, Sup. II, 1963, p. 22).

(*Service d'Électronique Physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette
et *Comision Nacional de Energia Atomica, Argentina.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption et pouvoir réflecteur de couches minces de tellurure de cadmium entre* 3 *et* 15 eV. Note (*) de M. **Henri Merdy**, Mme **Sonja Robin-Kandare** et M. **Jean Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mesure de la transmission et du pouvoir réflecteur de couches minces de CdTe évaporées, soit sur support chauffé à 200°C, soit sur support à température ordinaire.

L'absorption du CdTe, à partir des mesures de transmission des couches minces, a été étudiée seulement au voisinage du seuil d'absorption et dans le visible [(1), (2)].

Les mesures de pouvoir réflecteur, effectuées par Cardona (3) sur des monocristaux clivés sous vide, concernent tout le domaine des transitions optiques.

Nous avons effectué des mesures d'absorption et de pouvoir réflecteur entre 2 et 15 eV sur des couches minces de CdTe, préparées dans un vide de 10^{-5} mm de mercure, à partir d'un ruban de tungstène. La condensation des vapeurs de CdTe se fait sur des supports en fluorure de calcium ou sur des grilles de microscopie électronique, recouvertes d'une mince couche de collodion.

La vitesse de formation des couches est de 50 à 100 Å/s. Les couches minces apparaissent brillantes et grises; les couches épaisses (2 000 Å) ont une couleur brune en transmission. L'épaisseur des couches est mesurée par microscopie interférentielle.

Une étude sur la préparation des couches de CdTe a été faite récemment (4). Elle montre que la température du support a une influence très prononcée sur la structure des couches. Les couches déposées sur des supports maintenus à 150°C et au-dessus ont une orientation préférentielle [111] et les microcristaux sont relativement grands. Si l'on maintient le support à la température ordinaire, les couches sont faiblement orientées et les grains sont environ dix fois plus petits.

Nous avons mesuré, entre 3 et 15 eV, la transmission des couches évaporées par rapport à la transmission de leur support, à l'aide d'un monochromateur à réseau. Les mesures de pouvoir réflecteur ont été faites, avec le même appareil, sous un angle d'incidence de 6°30′.

La courbe A (*fig.* 1) représente les variations du pouvoir réflecteur d'une couche épaisse de CdTe (2 000 Å) évaporée sur un support maintenu à 200°C; la courbe B, obtenue par Cardona (3), correspond au pouvoir réflecteur de monocristaux de CdTe. La structure des deux courbes est la même; la seule différence provient d'une diminution plus rapide du pouvoir réflecteur de la couche évaporée, vers les grandes énergies, par rapport à celui du monocristal. Un recuit de cette couche à 150°C a eu pour principal effet d'atténuer les maximums et les minimums en dessous

de 6 eV, tandis que, vers les grandes énergies, les valeurs du pouvoir réflecteur de la couche évaporée rejoignent celles des monocristaux.

En partant des faibles énergies, les principaux maximums sont situés respectivement à 3,3, 3,95, 5,25, 6,85, 7,7 et 13,8 eV.

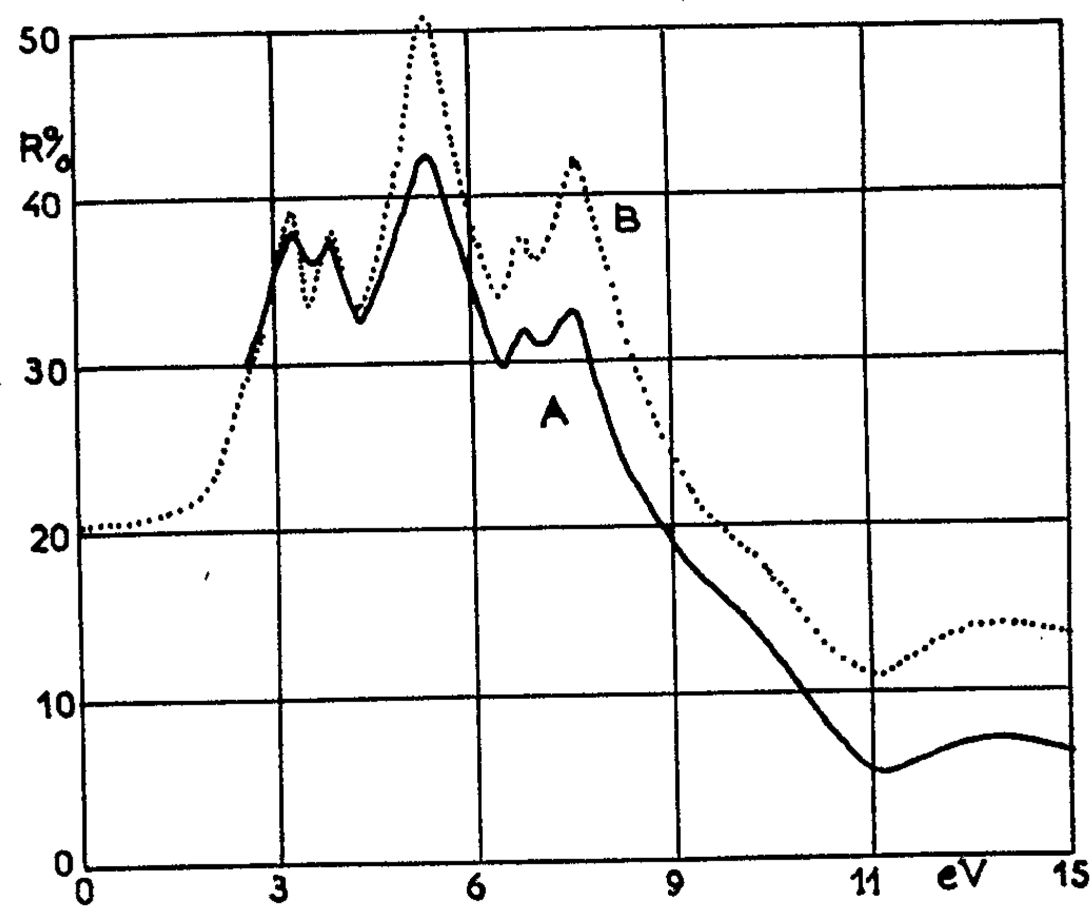


Fig. 1.

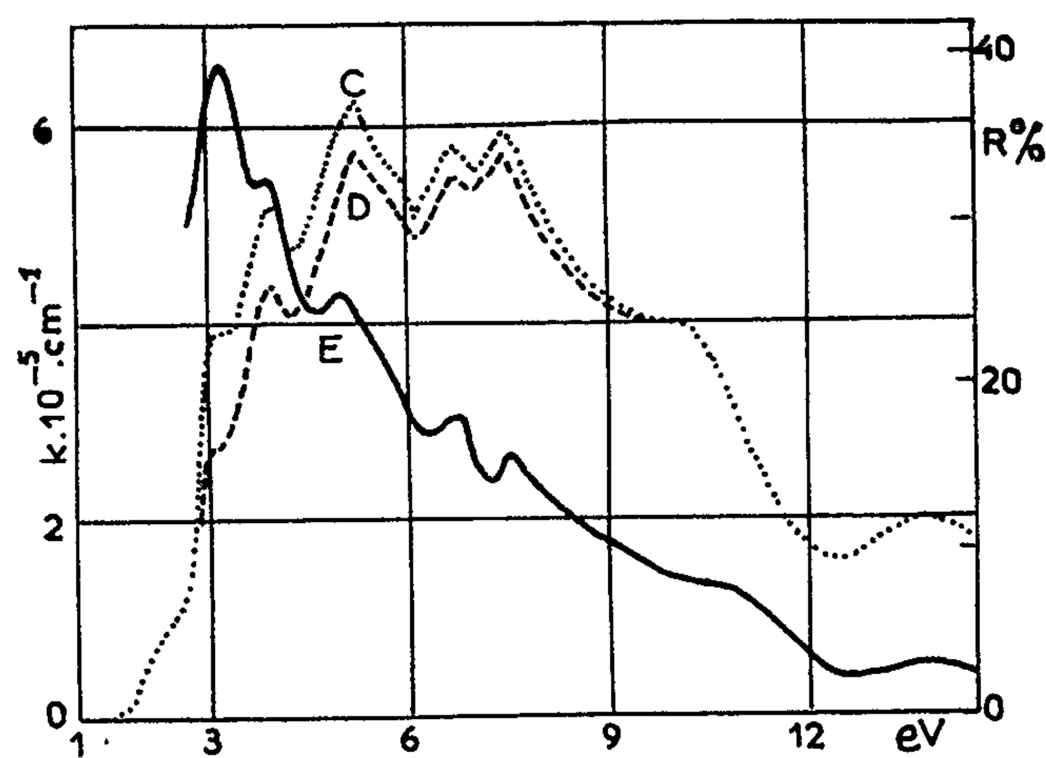


Fig. 2.

Sur la figure 2, la courbe C représente l'absorption d'une couche de 400 Å évaporée sur support maintenu à 200°C pendant l'évaporation.

En partant des faibles énergies, nous avons tracé, entre 1,5 et 3 eV, la courbe d'absorption obtenue par Dubrovskii [2]; l'absorption, après un léger palier à 2,4 eV, croît fortement jusqu'à 3,3 eV, où elle marque un arrêt, puis croît à nouveau et passe par une série de pics situés respectivement à 4, 5,2, 6,7 et 7,5 eV.

L'absorption décroît alors en marquant un palier à 9,8 eV et un léger maximum à 13,6 eV. Toutes les valeurs sont légèrement décalées vers les

faibles énergies par rapport à celles du pouvoir réflecteur. D'autres singularités apparaissent dans la courbe d'absorption, notamment à 5,1 et à 5,7 eV. Cette courbe d'absorption a été obtenue sans tenir compte de la différence des pertes de lumière par réflexion sur la couche et sur son support. La courbe D représente la variation du coefficient d'absorption, obtenue en tenant compte de cette différence. On constate, sur cette courbe, que les pertes par réflexion entraînent une modification de la courbe d'absorption, qui devient importante vers les faibles énergies, en raison de l'augmentation du pouvoir réflecteur des couches minces de CdTe dans ce domaine.

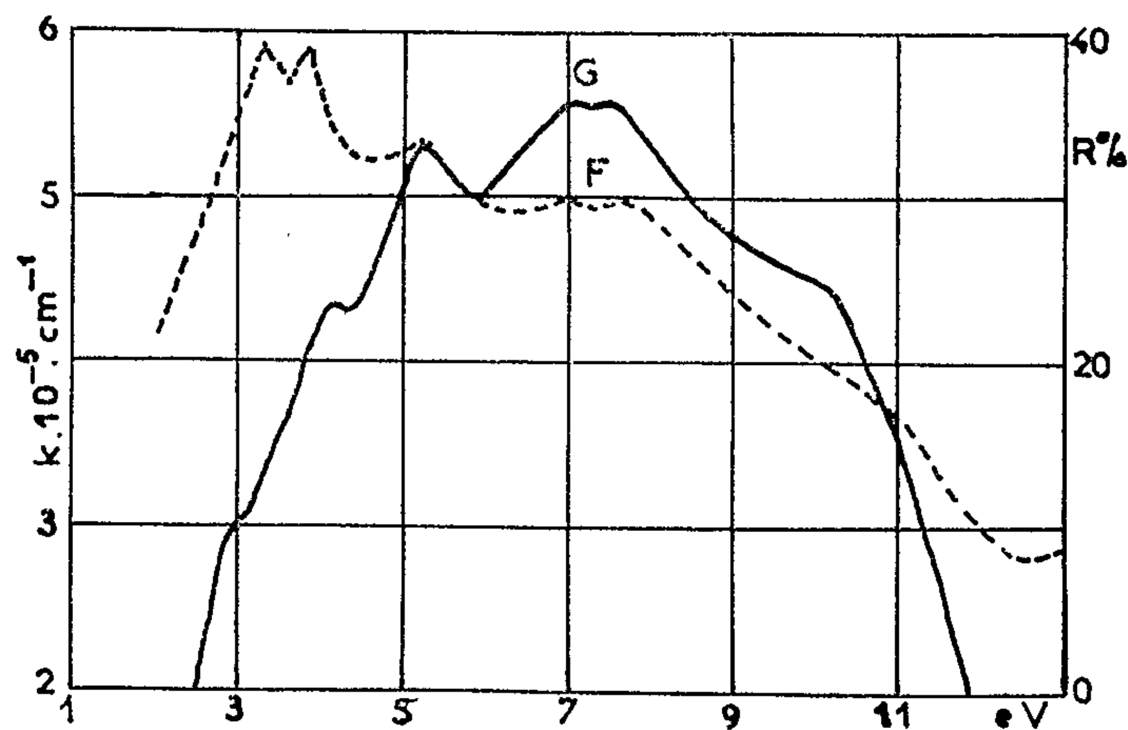


Fig. 3.

La courbe E représente le pouvoir réflecteur R d'une couche de 400 Å d'épaisseur; le maximum à 3,3 eV possède sensiblement la même valeur que celui du monocristal et de la couche épaisse, mais la baisse du pouvoir réflecteur vers les grandes énergies est beaucoup plus forte à partir de 4 eV sur la couche mince que sur la couche épaisse (*fig.* 1, A).

La figure 3 représente les courbes de pouvoir réflecteur (courbe F) et d'absorption (courbe G) de couches minces évaporées sur support non chauffé. Les singularités de ces courbes sont beaucoup moins prononcées en raison de la structure des couches, qui ne présentent plus d'orientation préférentielle marquée, et des dimensions des cristaux, qui restent beaucoup plus petits.

L'interprétation des discontinuités de pouvoir réflecteur a été faite par Cardona [3], les discontinuités observées en absorption s'interprètent de la même façon; ces discontinuités sont caractéristiques des corps ayant la même structure cristallographique que le diamant et la blende (ZnS).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

[1] C. Konak, *Phys. Stat. Sol.*, 3, 1963, p. 1274.
[2] G. B. Dubrovskii, *Soviet Physico-Solid-State*, 3, 1961, p. 944.
[3] M. Cardona, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 98.
[4] R. Glang, J. G. Kren et M. J. Patrick, *J. Electroch. Soc.*, 110, 1963, p. 407.

(*Laboratoire de Physique
de la Faculté des Sciences de Dakar, République du Sénégal.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la détermination de la masse effective d'un semi-conducteur à bande de conduction non parabolique.* Note (*) de Mlle **Nicole Sexer**, présentée par M. Jean Wyart.

En utilisant les résultats d'un article précédent sur les phénomènes de transport dans les solides à bande d'énergie non parabolique, nous montrons que le pouvoir thermoélectrique est très différent de celui obtenu dans le cas parabolique et nous appliquons ceci à l'étude de la bande de conduction de l'arséniure de cadmium.

Dans une première étude sur le composé Cd_3As_2 [1] nous avions montré que la masse effective de densité d'état pour les électrons m^*, était égale à 0,05 m (m, masse de l'électron libre). Ces résultats étaient obtenus en faisant les hypothèses suivantes.

1. Gaz d'électrons dégénéré;
2. Diffusion par les phonons acoustiques;
3. Bande d'énergie parabolique.

En poursuivant nos travaux expérimentaux sur des cristaux de type n ayant des concentrations variant dans de plus larges limites (de 10^{18} à quelque $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$), nous avons observé une variation de cette masse effective avec la concentration de porteurs. Les phénomènes étudiés, résistivité, effet Hall, pouvoir thermoélectrique, ont toutefois des lois de variations, en fonction de la température, du même type, quelle que soit cette concentration. Nous avons donc été amenée à conserver les hypothèses 1 et 2 et à envisager une bande d'énergie non parabolique pour les électrons dans l'arséniure de cadmium. En particulier une bande du type « bande de Kane » telle que l'énergie ε en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ soit donnée par la formule

$$2\varepsilon = -\varepsilon_g + \sqrt{\varepsilon_g^2 + N^2 k^2}, \tag{1}$$

ε_g, largeur de la bande interdite;
N, une constante qui dépend de la structure du semi-conducteur;
$N^2 = 8P^2/3$, P élément de matrice décrivant l'interaction entre la bande de valence et la bande de conduction.

A l'aide de la méthode du gain moyen d'énergie [2]; nous avons étudié les phénomènes de transport dans le cas de bande d'énergie non parabolique mais à symétrie sphérique. Nous utiliserons ici ces résultats pour examiner plus en détail la conductivité électrique, l'effet Hall et le pouvoir thermoélectrique, dans le cas où l'énergie est de la forme (1).

Le temps de relaxation $\tau(\varepsilon)$ est supposé ne dépendre que de l'énergie des porteurs (collisions élastiques). Il est proportionnel à l'inverse de la probabilité de transition entre l'état initial et l'état final :

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} \sim P(\varepsilon) \sim \rho(\varepsilon)\,|M|^2,$$

M, élément de matrice traduisant l'interaction;
$\rho(\varepsilon) = (1/\pi^2)\, k^2\, (dk/d\varepsilon)$, densité des porteurs dans l'état final.

Dans le cas d'une diffusion par les phonons acoustiques, $|M|^2$ est proportionnel à T, et
$\tau(\varepsilon)$ est proportionnel à $T(1/k^2)\,(d\varepsilon/dk)$; d'une manière générale,
$\tau(\varepsilon)$ est proportionnel à $(k^2)^{r-1}(d\varepsilon/dk)$ ([3]); r indice de dispersion ($r = 0$, phonons acoustiques; $r = 1$ impuretés ionisées).

La conductivité électrique est alors donnée ([2]) par

$$\sigma_0 = \frac{nq^2}{h^2} \ll \tau \gg \qquad (2)$$

où

$$\ll \tau \gg = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \tau(\varepsilon)\, \frac{1}{k}\, \frac{d\varepsilon}{dk}\, k^3 f'_0(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\displaystyle\int_0^\infty f'_0(\varepsilon)\, k^3\, d\varepsilon};$$

f_0 est la fonction de Fermi-Dirac;
q, la charge de l'électron;
n, densité des porteurs.

Si nous appelons masse effective de conductivité la quantité m_c telle que

$$\frac{1}{m_c(\varepsilon)} = \frac{1}{h^2}\, \frac{1}{k}\, \frac{d\varepsilon}{dk},$$

dans le cas d'un gaz complètement dégénéré, nous avons

$$\sigma_0 = \frac{nq^2}{m_c(\xi)}\, \tau(\xi), \qquad (3)$$

ξ étant l'énergie de Fermi.

Nous voyons que la résistivité est encore proprotionnelle à T, avec notre hypothèse 2, celle-ci reste valable entre 150-250°K, la constante de Hall ([2]) est

$$R = \frac{1}{nq} \qquad (4)$$

et le pouvoir thermoélectrique

$$Q = \frac{1}{qT}\left[\xi - \frac{\ll \varepsilon\tau(\varepsilon) \gg}{\ll \tau(\varepsilon) \gg}\right]; \qquad (5)$$

dans le cas d'un gaz complètement dégénéré :

$$Q = \frac{1}{qT}\, \frac{\pi^2}{3}\, (k_0 T)^2\, \frac{4r\xi^2 + 4r\xi\varepsilon_g + (r+1)\varepsilon_g^2}{\xi(\xi+\varepsilon_g)(2\xi+\varepsilon_g)}, \qquad (6)$$

k_0, constante de Boltzman.

A l'aide des courbes de la figure 1 nous avons déterminé $m_d = f(n)$ (*fig.* 2), m_d masse effective de densité d'état tel que $\varepsilon = \hbar^2 k^2/2m_d$. En ajustant la constante P dans la formule (1), nous pouvons tracer la

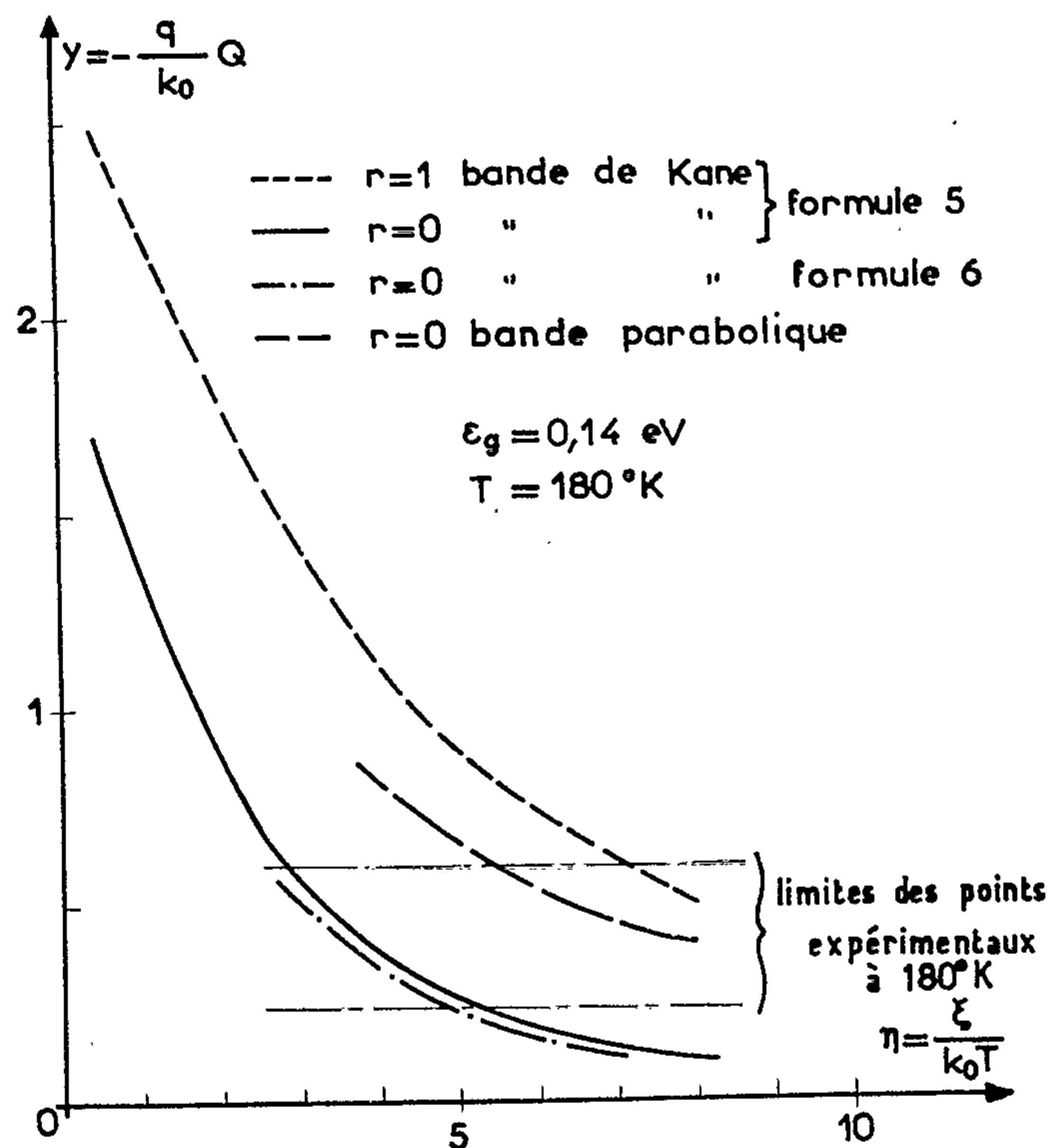


Fig. 1.

courbe m_d théorique en fonction de n (*fig.* 2), nous voyons que la courbe expérimentale a tendance à se relever un peu plus rapidement que la courbe théorique, ce qui nous suggérerait que la bande de conduction

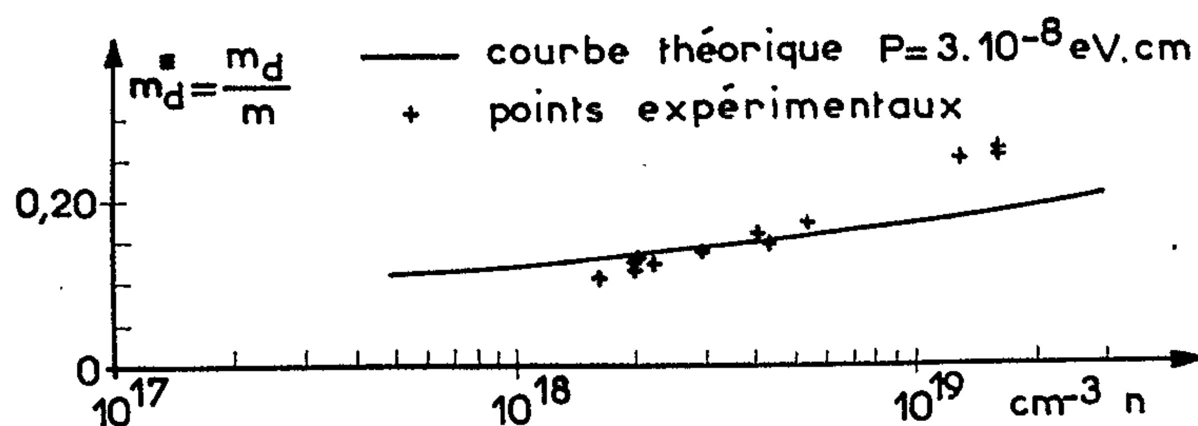


Fig. 2.

a tendance à se recourber en limite de zone. La forme de Kane ne serait en fait qu'une deuxième approximation.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) N. Sexer, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 807.
(2) N. Sexer et J. Tavernier, *Phys. Stat. Sol.*, 5, 1964, p. 521.
(3) I. E. Harman et J. M. Honig, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 835.

(*Laboratoire Central des Industries électriques de Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence des défauts ponctuels sur l'élargissement des raies de résonance électronique de l'ion* Er^{3+} *dans* MgO. Note (*) de MM. **Yves Ayant** et **Élie Belorizky**, transmise par M. Louis Néel.

L'ion Er^{3+} est un système $(4f)^{11}\ {}^4I_{15/2}$; dans la magnésie, il se substitue à un ion Mg^{2+}, ce qui donne lieu à un environnement octaédrique d'ions O , d'où un niveau fondamental Γ_8, qui, en présence d'un champ magnétique extérieur, se décompose en quatre sous-niveaux Zeeman [(1), (2)]. Les études menées par D. Descamps et Y. Merle d'Aubigné (3) ont permis d'évaluer le rapport des coefficients des champs cristallins du quatrième et du sixième ordre, d'où une bonne connaissance des vecteurs propres du niveau Γ_8.

On constate expérimentalement que les transitions $(3/2 \rightarrow 1/2)$ et $(-3/2 \rightarrow -1/2)$ sont larges (de l'ordre de 60 gauss), leur largeur dépendant de l'orientation du champ par rapport à des axes liés au cristal; notons qu'à la fréquence d'observation de 67 400 MHz, ces deux raies sont bien séparées par suite de l'effet Zeeman quadratique. Par contre, les raies $1/2 \rightarrow -1/2$, $3/2 \rightarrow -3/2$ sont fines (de l'ordre de 3 à 4 gauss).

On explique ceci par l'existence des autres ions Er^{3+} du réseau, ainsi que des compensations de charge (interstitiels, lacunes) qui constituent des défauts ponctuels. Ces défauts, situés à des distances et des orientations différentes pour chaque ion Er, créent, au niveau de celui-ci, un champ cristallin qui peut être considéré comme une perturbation devant l'effet Zeeman et affecte — au premier ordre — de la même façon les niveaux $\pm 1/2$ d'une part, $\pm 3/2$ de l'autre. Cela explique d'emblée la distinction entre raies fines et raies larges. Cette situation est analogue à celle de la résonance magnétique nucléaire d'un spin 3/2 subissant de faibles interactions quadrupolaires (4).

Les défauts ponctuels sont assez éloignés d'un ion Er^{3+} considéré (de l'ordre de 40 Å), d'où deux conséquences :

1° le terme cristallin créé par un défaut situé dans la direction $(\vec{u})$ sera du second ordre et donné par

$$a\left[(\vec{J}.\vec{u})^2 - \frac{1}{3}\vec{J}^2\right];$$

2° $\vec{u}$ aura une distribution isotrope.

On établit que, pour un défaut ponctuel de charge efficace e, on a

$$a = \frac{2}{525}\,\frac{e^2\langle r^2\rangle}{R^3}\,\frac{5}{2+3\varepsilon_s},$$

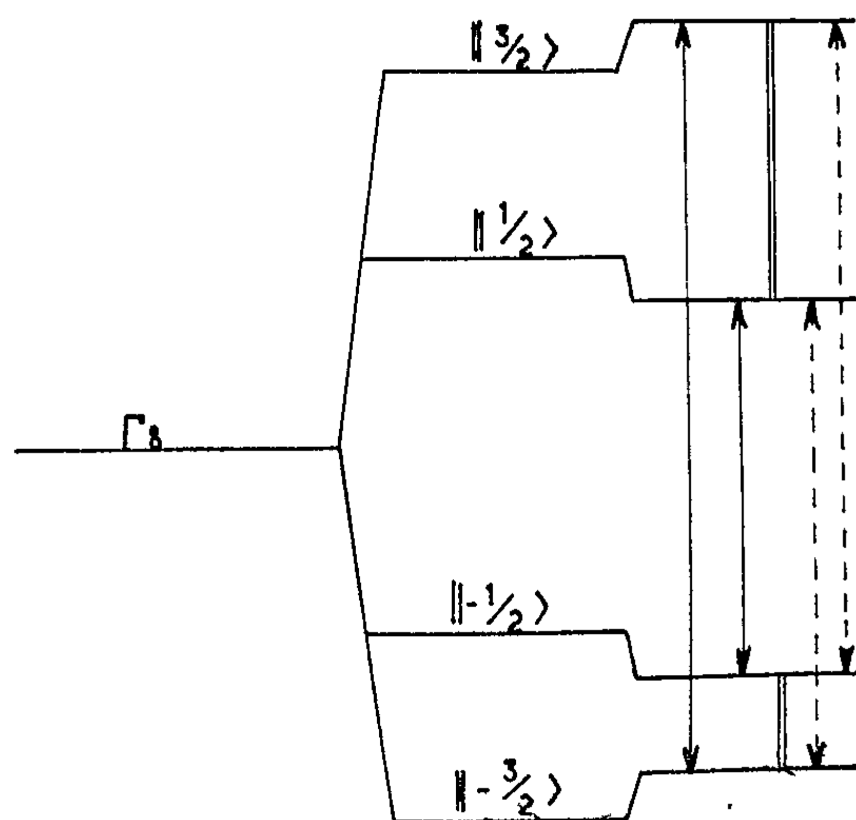
$\langle r^2\rangle$ se réfère aux électrons $4f$ de Er^{3+}, R est la distance du défaut; a contient en outre, un facteur correctif tenant compte de la constante diélectrique ε_s de MgO (5).

Ainsi, le déplacement d'une raie, $\delta\omega$, causé par un défaut ponctuel s'écrit sous la forme

$$\delta\omega = \frac{2}{\hbar}\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\,\frac{2}{525}\,\frac{5e^2\langle r^2\rangle}{2+3\varepsilon_s}\sum_{\mu} A\mu R^{-3} Y_{\mu}^{2}(\theta, \varphi), \tag{1}$$

où (θ, φ) se réfère au défaut ponctuel; $A\mu$ dépend de l'orientation $(\hat{\theta}, \hat{\varphi})$ du champ magnétique extérieur par rapport aux axes du cristal; on évalue les $A\mu$ à partir des vecteurs propres du Γ_8.

Les seconds moments étant additifs, on tire de (1) la dépendance angulaire du second moment par rapport à $\hat{\theta}$, $\hat{\varphi}$).



------- transitions interdites; ===== raies larges; ——— raies fines.

Diagramme des niveaux dans le cas où $\vec{H}$ est parallèle à [100].

Nous donnons, ci-dessous, la comparaison entre les racines des seconds moments calculés pour diverses orientations du champ et les largeurs de raie expérimentales mesurées entre les maximums et les minimums de la dérivée de l'absorption.

	$\hat{\theta}$				
$\hat{\varphi} = 0$	0.	10°.	20°.	25°.	45°.
Largeur exp. (gauss)	44	62	90	100	–
$\sqrt{\overline{\delta\omega^2}}$	67	75	92	100	115

Les valeurs théoriques sont ajustées à la valeur expérimentale pour $\theta = 25°$.

Conclusion. — Le calcul prouve en outre que l'ordre de grandeur des largeurs de raie larges est en très bon accord avec la valeur du champ cristallin créé par le défaut; notre théorie montre, de plus, qu'il y a élargissement des raies lorsque la direction du champ s'écarte d'un axe [100]. Nous attendons des expériences plus complètes

à 35 000 MHz, permettant d'avoir des formes de raies mieux définies afin d'obtenir les valeurs des seconds moments. Nous nous proposons aussi d'étudier l'effet d'orientation du champ sur les raies fines. Il serait intéressant, d'autre part, d'étudier d'autres terres rares présentant un fondamental Γ_8 (Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} en site cubique) pour vérifier que le même mécanisme d'élargissement se reproduit.

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) B. Bleaney, *Proc. Phys. Soc.*, 73, 1959, p. 937.
(2) Y. Ayant, E. Belorizky et J. Rosset, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 201.
(3) D. Descamps et Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Let.*, 8, 1964, p. 5.
(4) H. Cohen et F. Reif, *Solid State Phys.*, 5, 1957, p. 321.
(5) Stratton, *Electromagnetic Theory*, p. 204.

(*Laboratoire de Physique générale et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évaluation, par spectroscopie excitonique, des dimensions des amas de défauts produits dans un cristal par bombardement avec des neutrons ou par trempe.* Note (*) de MM. **Kong-Sop Song**, **Serge Nikitine**, **Jean-Bernard Grun** et **Michel Grosmann**, présentée par M. Jean Lecomte.

La perturbation d'un cristal : *a.* par un champ électrique d'une part; *b.* par bombardement avec des neutrons ou par trempe d'autre part, fait apparaître, dans les cristaux de plusieurs substances (Cu_2O, CuCl), des raies de structure fine à côté des raies excitoniques régulières. Le déplacement de ces raies dans le cas *b* par rapport au cas *a* permet d'évaluer les dimensions des perturbations produites dans le cas *b*.

Les raies de structure fine apparaissent, dans le spectre excitonique de Cu_2O et CuCl, quand on applique un champ électrique [(1) à (4)]. Nous avons montré que des raies en tout point semblables sont observées dans des cristaux de Cu_2O, soumis à un bombardement par neutrons (5) ou à des trempes (3). Toutefois, dans ce cas, les raies de structure fine sont légèrement déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles qu'on observe sous l'action du champ électrique (3). Ce déplacement semble être, en première approximation, indépendant de la dose de neutrons ou des conditions de trempe. Nous nous proposons de montrer que ce déplacement résulte d'une théorie générale proposée par l'un de nous (6). Cette théorie généralise la théorie de Haken (7) et permet d'évaluer l'étendue des perturbations du cristal, qui provoquent l'apparition des raies de structure fine.

En premier lieu, la théorie montre que les raies de structure fine ne peuvent apparaître dans un spectre excitonique que si : 1° la dégénérescence des niveaux excitoniques est levée pour des causes indépendantes de la perturbation; 2° les dimensions des perturbations du réseau sont grandes par rapport aux dimensions des excitons.

Le fait qu'on observe des raies de structure fine avec des cristaux de Cu_2O dans le cas d'échantillons irradiés aux neutrons et dans des échantillons trempés, et qu'on ne les observe pas dans un cristal, dans lequel on a produit des défauts certainement ponctuels par substitution de Ag au Cu (8), prouve que, dans les deux premiers cas, on a affaire à des amas de défauts étendus.

Nous allons limiter nos considérations à la première raie de structure fine observable, qui correspond à une transition vers l'état excitonique 2*s* de la série jaune de Cu_2O. Nous supposerons ensuite que les défauts du réseau s'étendent à un espace sensiblement plus grand que celui occupé par un exciton et, enfin, nous allons négliger les autres effets susceptibles de produire des déplacements des raies de structure fine, qui sont d'ailleurs

des effets plus petits que ceux que nous étudions ou des effets dont on peut tenir compte.

On a montré, avec certitude [(9), (10)] que la série jaune de Cu_2O correspond à des transitions excitoniques de deuxième classe, dans lesquelles des excitons sont formés dans des états P. Les transitions vers les états S et D sont interdites. La théorie de Song (6) montre que, lorsque le cristal contient des perturbations *étendues*, l'équation de Schrödinger excitonique se trouvait perturbée et que, dans ces conditions, les états excitoniques P et S, par exemple, étaient hybridés. Ainsi, un état S étant perturbé, sa fonction d'onde n'a plus un caractère purement S, mais elle comporte une composante à caractère P. De ce fait, la dégénérescence étant supposée levée, la transition vers les états P diminue d'intensité et les transitions vers les états S, initialement défendues, apparaissent en contrepartie par hybridation.

Il est à noter que les coefficients du développement des fonctions d'onde perturbées sont fonction du vecteur d'onde excitonique $\vec{K}$.

L'élément de matrice, qui intervient dans le calcul des intensités d'oscillateur, s'écrit par exemple :

$$(1)\quad \langle 0, 2p \,|\, E_d\, \vec{r}.\overrightarrow{\text{grad}}\, \Delta(\vec{R}) \,|\, \vec{K}, 2s \rangle = \frac{1}{\Omega} E_d \int e^{-i\vec{K}.\vec{R}}\, \overrightarrow{\text{grad}}\, \Delta(\vec{R})\, d\text{R}^3 \int \varphi_{2s}^{*}\, \vec{r}\, \varphi_{2p}\, d^3 r,$$

avec E_d le coefficient du potentiel de déformation, $\Delta(\vec{R})$ la « dilatation » du réseau, $\vec{K}$ le vecteur d'onde de l'exciton, $\vec{R}$ et $\vec{r}$ les coordonnées respectives du mouvement du centre de gravité et du mouvement relatif de l'exciton. φ_{2s} et φ_{2p} les fonctions d'onde du mouvement relatif des états non perturbés de l'exciton. Ω le volume du cristal.

En négligeant le déplacement du niveau 2*s*, dû à l'hybridation, l'énergie du niveau moyen vers lequel se fait la transition, est dans le cristal perturbé :

$$(2)\quad E_{2s} + \frac{\hbar^2 K_0^2}{2M},$$

où K_0 représente une valeur moyenne des $|\vec{K}|$ qui intervient dans l'hybridation et M la masse totale $m_e^* + m_t^*$.

Or, on peut montrer que, si la perturbation est due au champ électrique, la première intégrale de l'expression (1) n'est différente de zéro que si $\vec{K} = 0$. Dans ce cas, l'hybridation a donc lieu pour $\vec{K} = 0$, et la transition se fait vers le niveau d'énergie E_{2s} (à des corrections d'ordres supérieurs près).

Par contre, dans le cas de déformations mécaniques ou d'amas de défauts produits par bombardement avec des neutrons ou par trempe, on montre que la première intégrale de (1) (transformée de Fourier du potentiel de déformation) s'étend à des valeurs de $\vec{K}$ différentes de zéro, mais petites.

L'hybridation se fait donc pour des valeurs petites, mais non nulles de $\vec{K}$ dans un intervalle δK.

Par suite, les transitions se font vers des états d'énergie donnée par (2), où K_0 dépendra de l'intervalle des $\vec{K}$, qui intervient dans l'hybridation et de la forme de la transformée de Fourier du potentiel perturbateur dans l'espace des $\vec{K}$. Ceci correspondra à un élargissement de la raie de structure fine et à un déplacement par rapport au cas où elle est provoquée par l'application d'un champ électrique. Ce déplacement est

$$\delta\nu = \frac{1}{ch}\left(\frac{h^2 K_0^2}{2M}\right) \quad \text{cm}^{-1}. \tag{3}$$

Par ailleurs, quand on étudie la transformée de Fourier du potentiel de déformation, on voit que l'intervalle δK que fait intervenir l'hybridation est lié à une grandeur δL, qui caractérise l'étendue de la déformation du réseau,

$$\delta K \cdot \delta L = 2\pi. \tag{4}$$

Or, $\delta K = a K_0$ où a est un coefficient numérique, qui dépend de la forme du potentiel de perturbation. K_0 étant donné par (3), si l'on a mesuré $\delta\nu$, on peut donc évaluer δL [formule (4)] à partir de mesures spectroscopiques. La valeur de a et la définition de δL ayant un caractère semi-quantitatif, il ne nous paraît pas utile de déterminer plus que des ordres de grandeurs dans ce cas.

Nous appliquerons ces raisonnements à la transition vers l'état $3s$, qui est mieux connue et pour laquelle les considérations ci-dessus s'appliquent.

Lors de mesures dans un champ électrique, nous avons trouvé [3], pour la raie $3s$ de Cu_2O à 4,2°K, la longueur d'onde $\lambda = 5\,755{,}1$ Å. Lors de mesures effectuées sur des échantillons irradiés par un flux de neutrons, on a indiqué [5], pour la même raie, $\lambda = 5\,753{,}1$ Å. La différence $\delta\lambda = 2$ Å correspond au déplacement calculé ci-dessus. Il en résulte que $\delta L \simeq 300$ Å, valeur qui paraît raisonnable. Dans ce calcul, on a posé $m_e^* = m_t^* = m_0$ masse de l'électron libre.

La dose d'irradiation et le degré de trempe semblent influer seulement sur l'intensité des raies, mais non sur leur déplacement. Ceci est conforme à la théorie, si l'on admet que les défauts créés sont en moyenne identiques.

Notons enfin que, si l'on connaît exactement K_0 (hypersons) et qu'on mesure $\delta\nu$, on peut déduire M et par conséquent m_e^* et m_t^*, la masse réduite de l'exciton étant connue par ailleurs. Enfin, dans ce cas, on peut aussi, en principe, déterminer E_a à partir des mesures de l'intensité de la raie. Une étude dans ce sens est en train; mais elle nécessitera la réalisation d'hypersons de fréquence très élevée.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) E. F. Gross, B. P. Zaharchenya et N. M. Reinov, *Dok. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 97, 1954, p. 221.

(2) S. Nikitine, J. B. Grun et M. Sieskind, Communication au *Congrès de Spectroscopie moléculaire*, Bologne, 1959, publiée dans *Advances in Molecular Spectroscopy*, 2, 1962, p. 658.

(3) J. B. Grun et S. Nikitine, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 159.

(4) S. Nikitine, J. Ringeissen et J. L. Deiss, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 890.

(5) M. Grosmann et S. Nikitine, *Phys. Mat. Cond.*, 1, 1963, p. 277.

(6) K. S. Song, *Thèse de 3e Cycle*, Orsay, 1964 (*Phys. Mat. Cond.*) (sous presse).

(7) H. Haken, Séminaire, Strasbourg, 1959; *Conf. Intern. Phys. Semi-conducteurs* Exeter, 1962, p. 462.

(8) C. Schwab, Mlle F. Marvillet, Mme J. P. Adloff et S. Nikitine, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 381.

(9) R. J. Elliot, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1385.

(10) S. Nikitine, J. B. Grun et M. Sieskind, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1961, p. 292.

(Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, Institut de Physique, Université de Strasbourg.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effets des neutrons rapides sur la conductivité thermique du germanium mesurée aux basses températures.* Note (*) de M. **Nguyen Van Dong**, présentée par M. Francis Perrin.

La conductivité thermique du germanium a été mesurée entre 16 et 100°K avant et après irradiation par des neutrons de fission. En utilisant le modèle de Callaway, nous avons montré que la diminution de la conductivité thermique dans l'intervalle de température considéré est due principalement à des défauts de grosses dimensions.

Introduction. — Dans les travaux publiés précédemment [1A], on a étudié la conductivité thermique du germanium irradié par des neutrons rapides entre la température de l'azote liquide et la température ambiante. On a montré que la résistivité thermique additionnelle peut être attribuée en grande partie aux amas des défauts créés par le bombardement. Une étude similaire a été entreprise sur le silicium [1B]. Mais la température encore trop élevée des mesures ne permettait pas d'observer le maximum de la conductivité thermique.

En prolongeant les mesures de la conductivité thermique jusqu'à 16°K, on a effectué une étude quantitative plus précise du mécanisme de dispersion des phonons dans le germanium irradié par des neutrons rapides. En particulier, on a observé que le maximum de la conductivité thermique du germanium, après irradiation, se déplace nettement vers les hautes températures, en même temps qu'une diminution relative notable de la conductivité thermique s'accentue vers les basses températures.

Considération théorique. — Il existe deux modèles de la conductivité thermique de réseau : celui de Klemens [2] et celui de Callaway [3].

Nous ne considérons ici que le modèle de Callaway qui, dans la plupart des cas, donne le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Pour calculer la conductivité thermique de réseau, Callaway considère le temps de relaxation combiné résultant des différents modes de dispersion des phonons :

$$(1)\qquad \tau_c^{-1} = A\omega^4 + BT^3\omega^2 + \frac{c}{L}.$$

Le premier terme caractérise la dispersion des phonons par les défauts ponctuels; le deuxième est dû au processus normal et au processus Umklapp; le troisième indépendant de la pulsation ω représente le mode de dispersion par les parois du cristal. Dans le dernier terme, c désigne la vitesse du son et L une longueur qui est du même ordre de grandeur que les dimensions transversales du cristal.

Compte tenu de la relation (¹), l'expression de la conductivité thermique de réseau s'écrit :

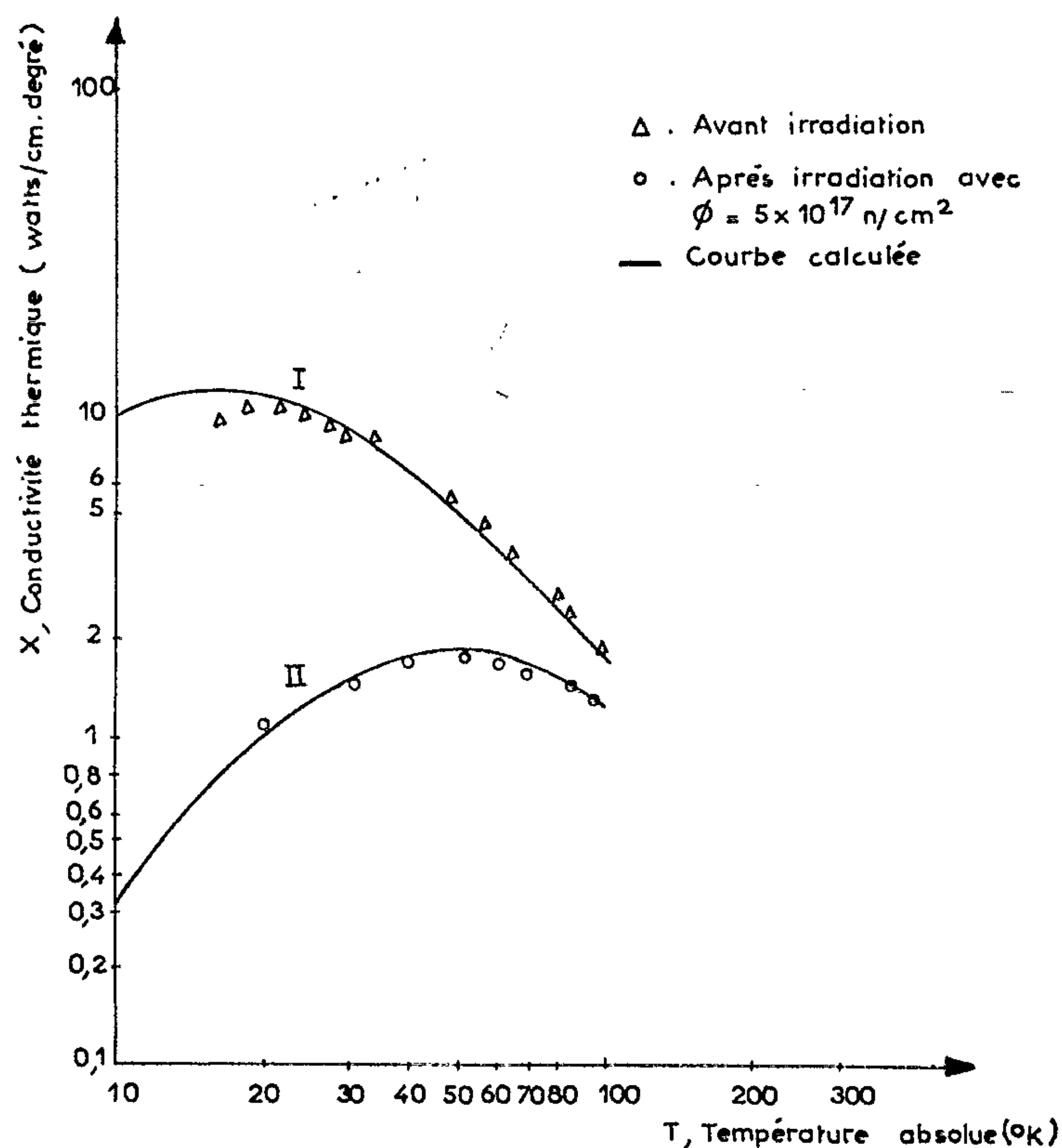
$$(2)\qquad \chi = \frac{1}{2\pi^2 c}\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar^2\omega^4}{kT^2\left(A\omega^4 + BT^3\omega^2 + \frac{c}{L}\right)} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} d\omega.$$

Dans cette expression, ω_D désigne la pulsation de coupure liée à la température de Debye θ par la relation

$$\omega_D = \frac{k\theta}{\hbar},$$

k étant la constante de Bolzmann et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π.

Pour le germanium, $\omega_D = 4{,}9.10^{13}$ rad/s et $c = 3{,}5.10^5$ cm/s.



Conductivité thermique du Ge avant et après irradiation par des neutrons de fission ($\varnothing = 5\times10^{17}$ n/cm²)

Résultats expérimentaux. Interprétation. — Nous avons mesuré la conductivité thermique du germanium en utilisant la méthode absolue. L'échantillon, de type N et de résistivité électrique égale à 10 Ω-cm, se présente sous la forme d'un bâtonnet de dimensions $15\times3\times3{,}3$ mm. Deux thermocouples or-cobalt fixés au voisinage des extrémités de l'échantillon, permettent de mesurer le gradient thermique créé par une chaufferette électrique.

L'échantillon est en bon contact thermique avec un puits de chaleur par l'intermédiaire d'une rondelle d'indium. L'ensemble est mis dans une capsule en acier inoxydable, sous vide. La conductivité thermique est obtenue en mesurant la puissance électrique envoyée dans l'échantillon et la différence de température entre deux points du cristal sur lesquels sont fixés les thermocouples. Les mesures de la conductivité thermique ont été effectuées dans différents bains : l'hydrogène liquide pompé, l'hydrogène liquide normal, l'azote liquide pompé, l'azote liquide normal. Les températures intermédiaires ont été obtenues en faisant varier le courant électrique dans la chaufferette.

La figure ci-contre représente les résultats obtenus. La courbe I correspond à la conductivité thermique avant irradiation. A partir de l'équation (2), nous avons calculé χ en ajustant les paramètres A et L pour que la courbe calculée corresponde le mieux possible à la courbe expérimentale, la constante B étant prise égale à $2{,}8.10^{-23}$ s.deg^{-3} d'après Callaway [3]. On trouve $A = 7.10^{-44}$ s^3 et $L = 0{,}5$ cm. L'accord est satisfaisant, sauf aux basses températures.

La courbe II représente la conductivité thermique après irradiation avec un flux de 5.10^{17} neutrons de fission par centimètre carré. Le maximum de χ qui était environ à 20°K avant irradiation, se situe maintenant entre 50 et 60°K. En plus, on note une diminution relative notable de la conductivité thermique vers les basses températures. Les seuls paramètres qui puissent varier dans l'expression de χ sont A et L. En prenant $A = 9.10^{-44}$ s^3 et $L = 10^{-3}$ cm, on trouve un bon accord entre la théorie et l'expérience. Il est significatif de remarquer que le facteur A qui, d'après Klemens [2], est proportionnel au nombre des défauts ponctuels, varie peu, tandis que le facteur L qui caractérise le libre parcours moyen des phonons aux basses températures, diminue considérablement. L'influence des défauts isolés semble ici masquée par celle des défauts isotopiques dont le nombre est de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} dans le germanium normal. La forte diminution de L est attribuée à la formation dans le réseau cristallin des régions fortement désordonnées. Le rayon moyen de ces régions supposées sphériques a été trouvé égal à 50 Å dans le germanium irradié par des neutrons rapides [4]. Dans le cas présent, la concentration des défauts de grosses dimensions correspondant au flux de 5.10^{17} neutrons/cm^2 serait de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}. En supposant que la section efficace de dispersion des phonons est égale à la section géométrique d'un défaut de grosse dimension, le libre parcours moyen des phonons L s'exprime par la relation

$$\frac{1}{L} \leqq \pi R^2 N,$$

où R est le rayon moyen d'un défaut de grosse dimension et N leur concentration. On trouve que la valeur de L est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée précédemment.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1A) Nguyen Van Dong, M. Vandevyver et Pham Ngu Tung, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 464; Nguyen Van Dong et Pham Ngu Tung, *J. Electronics and Control*, 15, n° 6, p. 547.

(1B) H.-J. Albany et M. Vandevyver, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 859.

(2) P. G. Klemens, *Solid State Physics*, 7, 1958, p. 1, Academic Press, Inc., New-York.

(3) J. Callaway, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1046.

(4) Nguyen Van Dong, L. Kock et Nguyen Dinh Tuong, *Trans. Faraday Soc.*, 87, 1961, p. 1968.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay, Service d'Électronique-Physique.)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Étude diélectrique du diagramme* ($PbZrO_3$-$PbHfO_3$).

Note (*) de MM. **Louis Goulpeau, Serge Le Montagner** et Mlle **Pierrette Limou**, présentée par M. Jean Lecomte.

A partir d'une étude diélectrique de l'évolution des températures de transition des composés mixtes $PbZr_{(1-x)}Hf_xO_3$, il est construit un diagramme des phases pour x variant de 0 à 1. Discussion et existence probable d'un produit défini pour $x = 1/3$.

Nous avons signalé récemment [1] que la transition antiferroélectrique bien connue du zirconate de plomb, $PbZrO_3$, située selon les auteurs [[2] à [9]] de 497 à 509°K, était, en fait, une double transition (503 et 506°K).

Dans le but d'identifier la nouvelle phase, et éventuellement de la relier à la phase antiferroélectrique du hafnate de plomb, $PbHfO_3$, située entre 434 et 478°K [[10], [11], [12]], nous avons entrepris l'étude diélectrique de l'évolution des températures de transition des composés intermédiaires entre $PbZrO_3$ et $PbHfO_3$.

Nos céramiques, préparées comme précédemment [[1], [3], [10]], étaient métallisées sur les deux faces par évaporation d'or sous vide, et les mesures diélectriques effectuées à fréquence fixe (1 kHz) et température variable (vitesse de réchauffement d'environ 0,2 degré/mn).

Nous présentons sur la figure 1, quelques exemples de courbes $\varepsilon' = f(T)$. Lorsque le pourcentage en hafnium croît, la constante ε' décroît et les

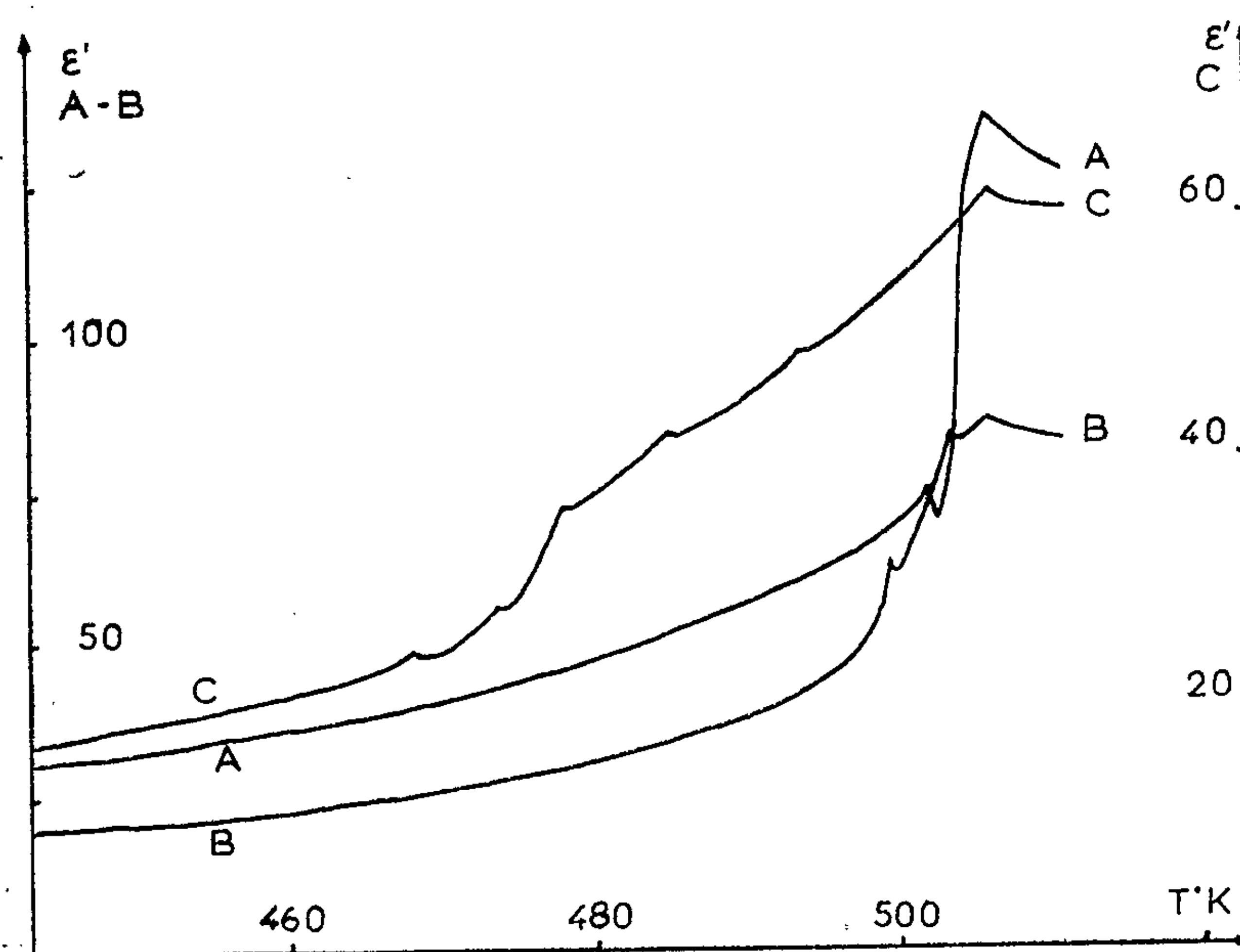


Fig. 1. — Courbes $\varepsilon' = f(T)$ pour $Pb(Zr_{1-x}Hf_x)O_3$.
A : $x = 0$; B : $x = 0,35$; C : $x = 0,7$.

transitions deviennent moins marquées, jusqu'à ne plus se traduire pour certaines d'entre elles que par un faible changement de pente de la courbe. (*fig.* 1, courbe C).

Les températures de transition ainsi obtenues, portées sur un diagramme en fonction du pourcentage molaire en hafnium, nous ont permis d'obtenir l'évolution des phases de $Pb(Zr_{1-x}Hf_x)O_3$ x compris entre o et 1 (*fig.* 2).

Dans un but de clarté, nous avons supprimé de ce diagramme, certains points aisément identifiables comme dus à des traces des produits de base ($x = 0$ et $x = 1$). C'est, par exemple, le cas de ceux à 506 et 479°K

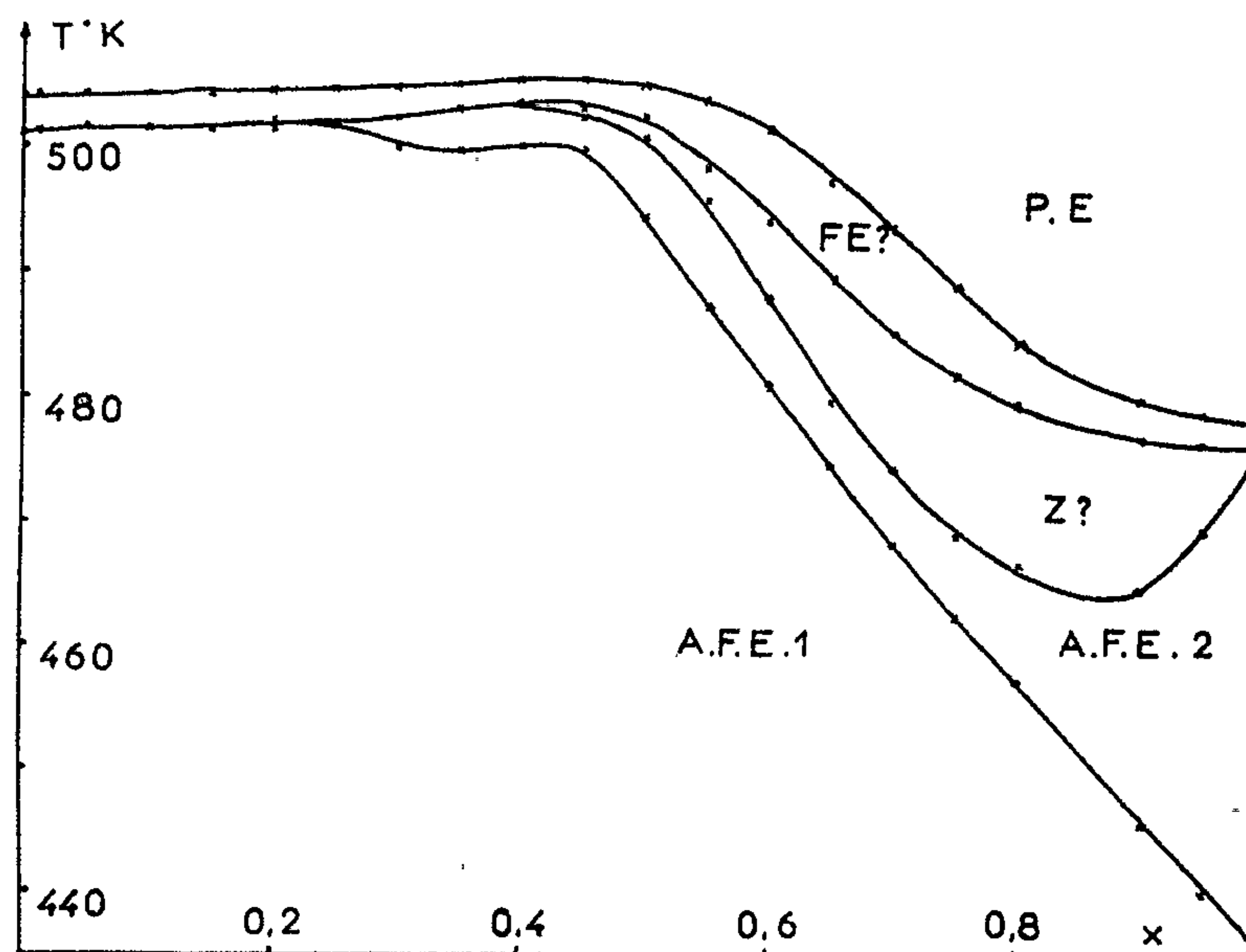


Fig. 2. — Diagramme des phases de $Pb(Zr_{1-x}Hf_x)O_3$.

AFE 1, phase antiferroélectrique connue de $PbZrO_3$; AFE 2, phase antiferroélectrique intermédiaire de $PbHfO_3$; Z, phase nouvelle non identifiée; FE ?, phase nouvelle, présumée ferroélectrique; PE, phase paraélectrique.

sur la courbe C (*fig.* 1), caractéristiques respectivement des transitions supérieures de $PbZrO_3$ et $PbHfO_3$.

Une discussion ([13]) du diagramme permet d'arriver aux conclusions suivantes :

1° La phase intermédiaire de $PbZrO_3$, entre 503 et 506°K, évolue de façon continue en une bande étroite jusqu'à $PbHfO_3$ (entre 476 et 478°K). Cette nouvelle phase n'a pas encore été signalée, à notre connaissance, pour le hafnate de plomb.

Si l'exiguïté en température du domaine d'existence de cette phase, ne nous donne que peu de latitude quant à l'examen de sa nature et de ses propriétés, une étude qualitative au pont de Sawyer et Tower nous a cependant laissé présager de sa nature ferroélectrique.

2° Une nouvelle phase non identifiée (Z) apparaît pour x compris entre 0,45 et 1 : elle est sans doute caractéristique d'un composé mixte intermédiaire, dont nous n'avons pu préciser la nature exacte.

D'autre part, nous pensons qu'il existe un composé $Pb(Zr_{2/3}Hf_{1/3})O_3$: en effet, repérant aisément les spectres de diffraction aux rayons X, pour les échantillons avec x inférieur à 0,5, à partir de la structure connue de $PbZrO_3$ [14], nous avons calculé les paramètres des réseaux correspondants. La courbes $a = f(x)$ (*fig.* 3) qui en résulte, présente un extrémum pour $x = 1/3$. De plus la courbe des densités réelles de nos échantillons, offre également une anomalie dans la même région (*fig.* 3).

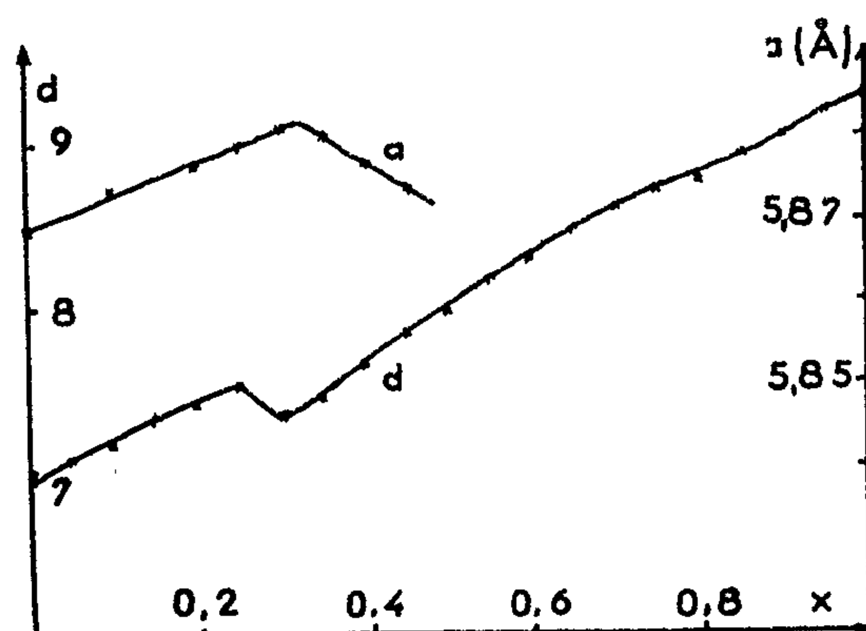


Fig. 3.

Nous pensons préciser ultérieurement ces résultats, en améliorant notamment la qualité de nos céramiques : la température de cuisson relativement basse utilisée jusqu'ici ne nous fournit en effet que des échantillons faiblement frittés.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) L. Goulpeau et S. Le Montagner, *Colloque Ampère*, Bordeaux, septembre 1963.
(2) E. Sawaguchi, G. Shirane et Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 333-339.
(3) L. Goulpeau et S. Le Montagner, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 849-851.
(4) A. P. de Bretteville, *Phys. Rev.*, 94, n° 2, 1954, p. 1125-1128.
(5) G. Shirane, E. Sawaguchi et Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 208-209.
(6) G. Shirane, E. Sawaguchi et Y. Takagi, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 476-481.
(7) G. Shirane, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 219-227.
(8) G. A. Smolenskij, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 20, 1956, p. 163-177.
(9) S. Roberts, *J. Amer. Cer. Soc.*, 33, 1950, p. 63.
(10) L. Goulpeau, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 406.
(11) G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 812-815.
(12) N. N. Krajnik, *Zh. Tekh. Fiz. S. S. S. R.*, 28, 1958, p. 536-538.
(13) P. Limou, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1964.
(14) E. Sawaguchi, H. Maniwa et S. Hoshino, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 1078.

(*Laboratoire de Ferroélectricité de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Réalisation d'un spectromètre β à trajectoires trochoïdales au moyen de bobines sans fer.* Note (*) de MM. **Daniel Mugnier** et **Joseph Lafoucrière**, transmise par M. Francis Perrin.

La réalisation d'un spectromètre β, utilisant des trajectoires trochoïdales dans une induction à symétrie de révolution en r^{-1}, au moyen de bobines sans fer, se heurte à une difficulté majeure : obtenir la topographie désirée dans un domaine d'espace assez grand pour ne pas limiter les qualités de luminosité et de résolution de l'appareil. La méthode proposée permet d'aligner à 6 ‰ l'induction sur un domaine compris entre les rayons r_1 et r_2 tels que $r_2/r_1 = 2,5$.

Un spectrographe β à trajectoires trochoïdales présente des caractéristiques très acceptables puisqu'il permet d'associer un bon pouvoir de résolution à une grande luminosité.

Un tel spectrographe ne peut fonctionner que si la topographie du champ magnétique présente, d'une part une symétrie de révolution autour d'un axe $z'z$ et, d'autre part, une symétrie par rapport à un plan normal à cet axe [1].

Dans ces conditions, le champ B se réduit dans le plan de symétrie et le long de l'axe à sa composante axiale B_z.

Il faut de plus que dans ce plan, le produit $(B_z r)$ (r, rayon vecteur) reste constant. Un appareil utilisant ce principe et comportant des pièces polaires coniques a déjà été réalisé à l'Institut de Physique nucléaire de Lyon [2].

Le spectrographe faisant l'objet de la présente Note utilisera des bobines sans fer pour éviter les inconvénients dûs à la saturation. Un tel dispositif permettra alors de supprimer l'influence du courant magnétisant sur la topographie.

Pour obtenir une image ponctuelle, il faut réaliser un champ en r^{-1} dans un domaine minimal (r_i, r_s) tel que

$$\frac{r_s}{r_i} = 1,91 \quad \text{si} \quad k = 3,2,$$

$$\frac{r_s}{r_i} = 2,92 \quad \text{si} \quad k = 2,04,$$

où r_i et r_s désignent les rayons minimal et maximal du domaine parcouru par le faisceau (limité ici à un pinceau) et k le quotient de la constante $r_0 B_0 = B_z r$ par le B_ρ de la particule (3,2 et 2,04 constituant des valeurs privilégiées pour k) [3].

La luminosité croît avec le rapport r_s/r_i ; elle atteint sa valeur maximale pour

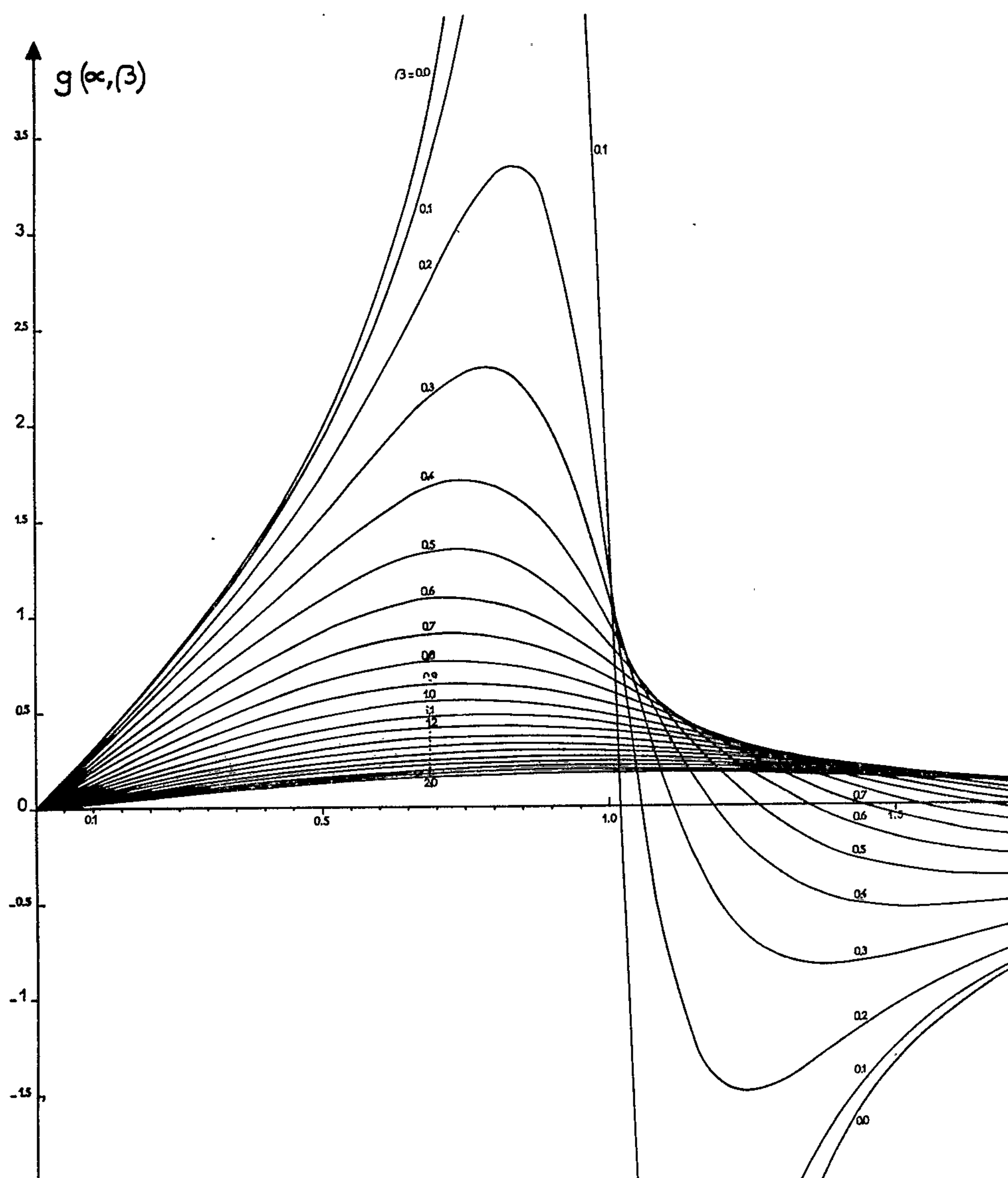
$$\frac{r_s}{r_i} = 3,65 \quad \text{pour} \quad k = 3,2,$$

$$\frac{r_s}{r_i} = 8,55 \quad \text{pour} \quad k = 2,04.$$

La réalisation pratique exige la connaissance de la fonction

$$g(\alpha, \beta) = \frac{B_z r}{\mu_0 n I} \pi,$$

relative à un couple de bobines symétriques de rayon R, de n tours, distantes de $2l$ et parcourues chacune par un même courant I, et où α et β désignent respectivement les rapports adimensionnels r/R et l/R.



Le calcul numérique de ces fonctions a été effectué sur machine I. B. M. 1620 (*fig.* 1).

Les courbes obtenues nous montrent que la topographie exigée ne peut pas être réalisée dans un domaine suffisant avec un seul couple de bobines.

Avec deux couples (notés 1 et 2) on a dans le plan de symétrie :

$$B'_z r = \frac{\mu_0}{\pi} n_1 I_1 \left[g(\alpha_1, \beta_1) + \frac{n_2 I_2}{n_1 I_1} g(\alpha_2, \beta_2) \right],$$

où I_1 et I_2 sont dirigés dans le même sens. Par une association convenable, on obtient un champ en r^{-1} dans un domaine (r_1, r_2) tel que $r_2/r_1 = 2{,}6$ avec une précision de 1,5 % encore insuffisante.

Les valeurs des paramètres α_1^0 et β_1^0 correspondant aux points de fonctionnement de ces couples sont :

$$\alpha_1^0 = 0{,}25, \qquad \beta_1^0 = 0{,}3,$$
$$\alpha_2^0 = 0{,}80, \qquad \beta_2^0 = 1{,}5$$

et l'on a

$$\frac{n_2 I_2}{n_1 I_1} = 4{,}4855.$$

Pour améliorer la précision, nous avons cherché à réduire l'importance relative des variations de la courbe représentative de $(B'_z r)$ en fonction de r. Ce résultat est obtenu avec deux couples supplémentaires, caractérisés par

$$\alpha_3^0 = 0{,}28, \qquad \beta_3^0 = 0{,}20,$$
$$\alpha_4^0 = 0{,}56, \qquad \beta_4^0 = 0{,}20;$$
$$\frac{n_4 I_4}{n_3 I_3} = 0{,}4662.$$

Le rapport

$$\frac{B''_z r}{\mu_0 n_3 I_3} \pi = g(\alpha_3, \beta_3) + \frac{n_4 I_4}{n_3 I_3} g(\alpha_4, \beta_4)$$

est multiplié par un coefficient de réduction m et soustrait du rapport correspondant aux couples 1 et 2, ce qui est réalisé en prenant les courants I_3 et I_4, dans les bobines de correction, de sens inverse de I_1 et I_2.

En choisissant $m = n_3 I_3/n_1 I_1$, l'expression globale de l'induction résultante B_z dans le plan de symétrie s'écrit :

$$\frac{(B_z r)\pi}{\mu_0 n_1 I_1} = \left[g(\alpha_1, \beta_1) + \frac{n_2 I_2}{n_1 I_1} g(\alpha_2, \beta_2) - \frac{n_3 I_3}{n_1 I_1} g(\alpha_3, \beta_3) - \frac{n_4 I_4}{n_1 I_1} g(\alpha_4, \beta_4) \right].$$

On connaît

$$\frac{n_2 I_2}{n_1 I_1}, \quad \frac{n_4 I_4}{n_3 I_3} \quad \text{et} \quad \frac{n_3 I_3}{n_1 I_1} = m.$$

Il suffit dès lors de choisir un seul paramètre $n_1 I_1$ pour ajuster le produit $B_z r$ à la valeur voulue (en tenant compte bien entendu des dimensions et de l'échauffement des bobines qui en résulteront).

Avec $m = 0{,}030$, on arrive à réaliser un rapport $(B_z r/\mu_0 n_1 I_1)\,\pi$ constant à 6 ‰ dans un domaine (r_1, r_2) légèrement réduit, puisque le rapport r_2/r_1 passe de la valeur 2,6 à 2,5 mais, avec une précision bien meilleure.

Un tel résultat permet alors d'avoir dans le plan médian une ouverture du faisceau de ± 24° par rapport à la normale au cercle de rayon r_{0s} sur lequel est située la source, soit au total 48° avec huit bobines seulement dont quatre seront des bobines correctrices.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. LAFOUCRIÈRE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 823 et 231, 1950, p. 137.

(2) G. LUCENET et J. LAFOUCRIÈRE, *Nucl. Instr. Meth.*, 24, 1963, p. 51-54.

(3) J. RICHE, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1962.

(Institut de Physique nucléaire de Lyon.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du spectre β de la transition* $2^- \rightarrow 2^+$ *du* ^{42}K. Note (*) de MM. **Stéphane André** et **Pierre Depommier**, transmise par M. Louis Néel.

Le spectre β de la transition $2^- \rightarrow 2^+$ du ^{42}K vers le premier état excité du ^{42}Ca a été mesuré en coïncidence avec le γ de 1,52 MeV. Les résultats montrent un écart de l'ordre de 35 % par rapport à la forme statistique.

1. Nous avons mesuré le spectre β de la transition $2^- \rightarrow 2^+$, du K^{42}. Z étant faible et l'énergie de transition élevée ($\xi = \alpha Z/2R \simeq 6,8$; $W_0 \simeq 4$), « l'approximation ξ » ($\xi \gg W_0$) n'est pas valable dans ce cas. Si ce spectre n'a pas la forme permise, l'étude de son facteur de forme donne une relation entre les six éléments de matrices nucléaires qui interviennent dans la transition ([1]). D'autres relations peuvent être tirées des expériences de corrélation angulaire β — γ ([2]) et de corrélation β — γ polarisé ([3]). La théorie du courant vectoriel conservé ([4]) fournit enfin une relation supplémentaire.

Les mesures précédentes de ce spectre, d'ailleurs peu nombreuses, semblent plutôt indiquer une forme permise [([5]), ([6])].

2. Nous avons utilisé un spectromètre magnétique à image intermédiaire du type Siegbahn-Slätis. La résolution était de 4 % avec des sources de 5 mm de diamètre.

La transition étudiée a été isolée par coïncidence rapide (12 ns) avec le γ de 1,52 MeV; des voies lentes β et γ précisant les bandes d'énergie acceptées. Nous avons vérifié que l'appareillage n'introduisait pas de déviation systématique en étudiant les spectres de formes bien connues (voisines de la forme permise) de ^{198}Au et ^{24}Na [([7]), ([8])].

Ces mesures montrent en outre que le rendement de coïncidences est indépendant de l'énergie de l'électron. Il est de l'ordre de 1 % pour ^{24}Na. Nous avons également vérifié dans le cas du ^{42}K, par déplacement systématique du seuil γ, qu'il n'y avait pas de perturbation par coïncidences vraies entre électrons et γ de freinage.

Nous avons irradié du chlorure de potassium enrichi à 96 % en ^{41}K à 10^{13} et 7.10^{13} n/cm^2.s, respectivement aux piles *Mélusine* et *Siloé* du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, pendant 15 à 48 h. Une dizaine de sources ont été préparées par évaporation sous vide. Leur épaisseur, déduite de leur activité et du flux moyen reçu, était comprise entre 10 et 80 μg/cm^2. Les supports de source étaient constitués d'une feuille d'alu-

mine évaporée sous vide, rendue conductrice par une mince couche de carbone; l'épaisseur de l'ensemble était comprise entre 100 et 200 μg/cm².

Aucun effet systématique dû à l'épaisseur des sources n'a été décelé.

Chaque spectre a été exploré en neuf points entre 300 et 1800 keV. Une même source était utilisée environ 24 h. Nous avons compté suivant les sources de 600 à 3 000 coïncidences par point.

Les diverses mesures sont bien reproductibles, la moyenne qui est présentée sur la figure 2 comporte environ 10 000 coïncidences par point.

Nous avons effectué systématiquement un comptage des coïncidences fortuites pour chaque point de mesure; cette correction a toujours été

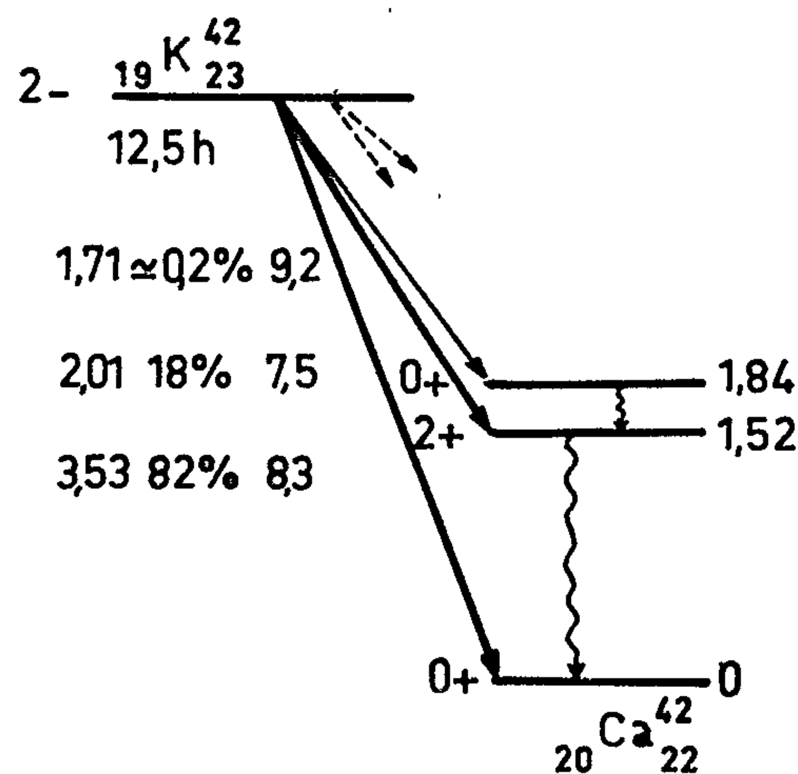


Fig. 1. — Schéma de désintégration de ^{42}K.

inférieure à 12 % sauf pour le dernier point où elle a atteint 22 %. La correction de décroissance a été faite indirectement en normalisant les comptages par le taux γ, ce qui permet de tenir compte de petites dérives éventuelles de cette voie. La correction de perte de comptage β, due à la coupure du bruit de fond, décroît très vite avec l'énergie et a pu être réduite à 2,5 % pour le premier point du spectre par un choix convenable du photomultiplicateur.

La correction de résolution finie est négligeable, sauf pour le dernier point (2 à 3 %). La correction d'écran calculée d'après les tables de Fano n'atteint pas 0,5 % (9).

Nous avons calculé la perturbation apportée par le faible embranchement « unique » de 1720 keV dont l'intensité est de l'ordre de 1,2 % du β étudié [(10), (11)]. Cette correction est au maximum de 1,5 %. Enfin, l'angle entre β et γ étant de l'ordre de 135°, la correction de corrélation angulaire $1/[1 + A_2(W) \cos^2\theta]$, calculée à partir des mesures de $A_2(W)$ de Steffen (2), varie de 1,5 % le long du spectre.

Nous avons d'autre part, vérifié que le spectre de la transition principale $\Delta J = 2$, oui, avait bien la forme « unique » : le diagramme de Kurie

$$\sqrt{\frac{n(p)}{p^2 F(Z, p)\left(\frac{1}{9} q^2 L_0 + L_1\right)}} = f(W)$$

[où $1/9\, q^2 L_0 + L_1$ est calculée à partir des tables de Bhalla et Rose ([12])] est linéaire au-delà de l'énergie maximale du spectre interne. On peut donc en l'extrapolant vers les basses énergies remonter à la forme de la transition $2^- \to 2^+$.

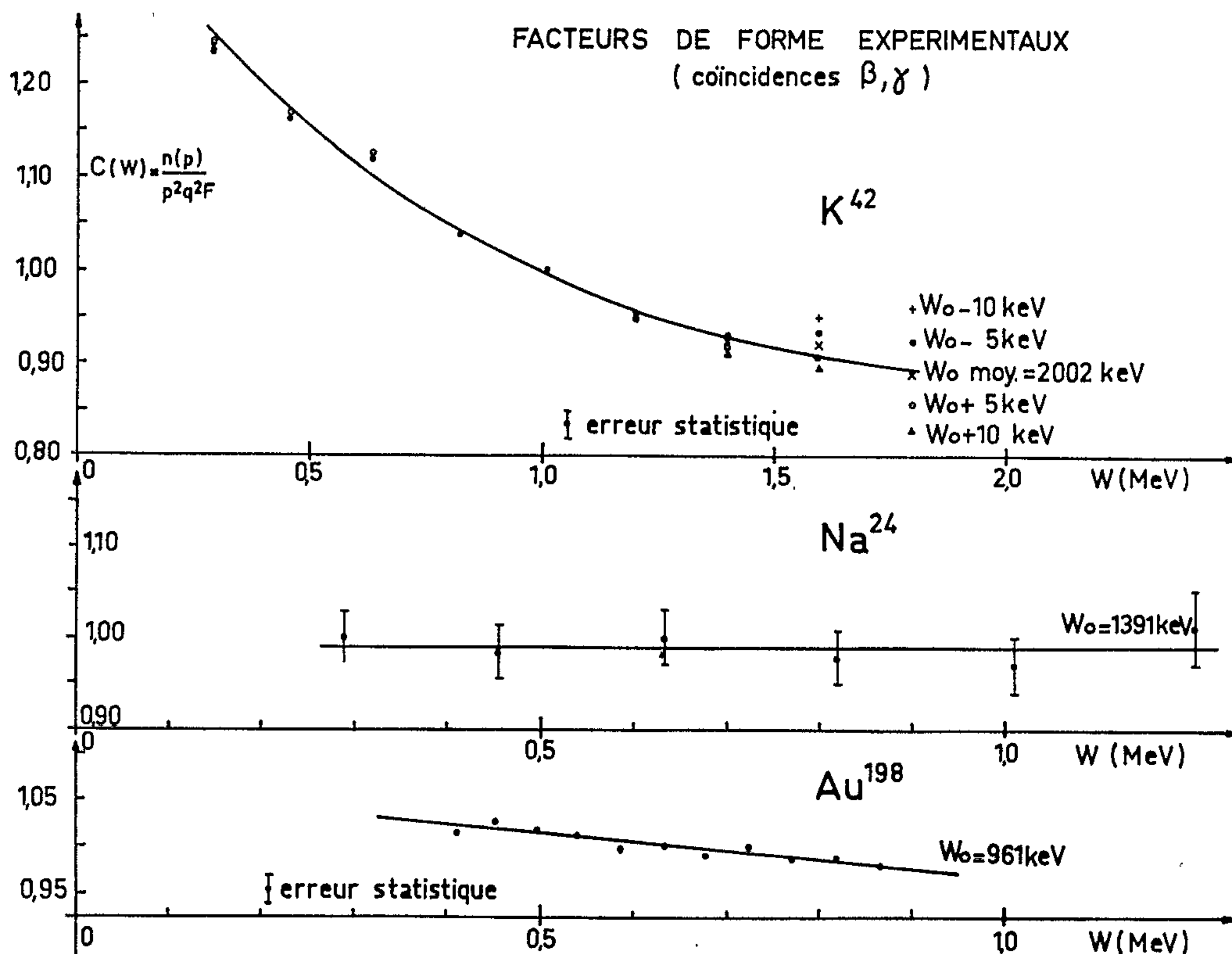


Fig. 2.

Les résultats obtenus par cette méthode sont compatibles avec les mesures en coïncidences, mais sont moins précis, surtout à haute énergie.

3. Nos résultats mettent en évidence une déviation par rapport à la forme permise, de l'ordre de 35 % entre 300 et 1800 keV, compatible avec une valeur d'énergie maximale $W_0 = (2002 \pm 10)$ keV et avec une expression du facteur de forme $C(W) = 1 + (aW) + (b/W) + cW^2$, avec

$$a = -(0,12 \pm 0,04)/mc^2, \qquad b = (0,67 \pm 0,06)/mc^2,$$
$$c = (0,013 \pm 0,008)/(mc^2)^2.$$

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(1) T. KOTANI, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 195.
(2) R. M. STEFFEN, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1787.
(3) P. DE SAINTIGNON, M. CHABRE et P. DEPOMMIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 884.
(4) J. FUJITA, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 202.
(5) L. KOERTS, A. SCHWARZSCHILD, R. GOLD et C. S. WU, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 612.
(6) A. V. POHM, R. C. WADDELL et E. N. JENSEN, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1315.
(7) F. T. PORTER, F. WAGNER et M. S. FREEDMAN, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 135.
(8) P. DEPOMMIER et M. CHABRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1587.
(9) U. FANO, *Tables for the analysis of* β *spectra*, N. B. S. Math. Ser. 13, 1952.
(10) H. VIALETTES, *Thèse* 3e *cycle*, Université de Grenoble, n° 197, 1961.
(11) J. O. MC CULLEN et J. J. KRAUSHAAR, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 55.
(12) C. P. BHALLA et M. E. ROSE, *O. R. N. L.*, 3207, 1961.

(Laboratoire de Physique nucléaire,
Faculté des Sciences et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de gaz hydrogénés adsorbés sur un charbon.* Note (*) de M. **Jacques Conard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié la composante étroite du signal de R. M. N. des protons d'un charbon de Faulquemont pyrolysé à 650°C. Cette raie provient des protons de gaz hydrogénés adsorbés sur ces charbons. Elle est particulièrement intense pour le méthane. Pour ce gaz nous donnons les résultats d'une étude de la saturation, de l'amplitude en fonction de la pression de méthane et de la structure de la raie en haute résolution.

1. *Préparation de l'échantillon.* — Nous avons repris un échantillon de charbon de Faulquemont pyrolysé à 650°C et sur lequel nous avions déjà étudié les protons propres [1].

La raie de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) de cet échantillon laissé à l'air présentait une composante étroite attribuée à l'humidité adsorbée sur le charbon [2]. Cet échantillon est dégazé le mieux possible par chauffage à 160°C et pompage sous vide secondaire pendant 48 h. La pression résiduelle se stabilise vers 10^{-4} torr. Le signal de R. M. N. obtenu (*fig.* 1) ne présente alors presque plus de composante étroite ce qui confirme le départ de tous les gaz hydrogénés.

2. *Étude du regazage de l'échantillon, à* 16 MHz. — Si on laisse pénétrer de l'hydrogène sec à pression atmosphérique sur le charbon ainsi préparé, on voit apparaître une raie étroite peu intense (*fig.* 2). Si par contre on laisse pénétrer du méthane sec (pureté 99,9) à la pression atmosphérique on obtient une raie intense et étroite (*fig.* 3), de largeur égale à 170 ± 30 mgauss.

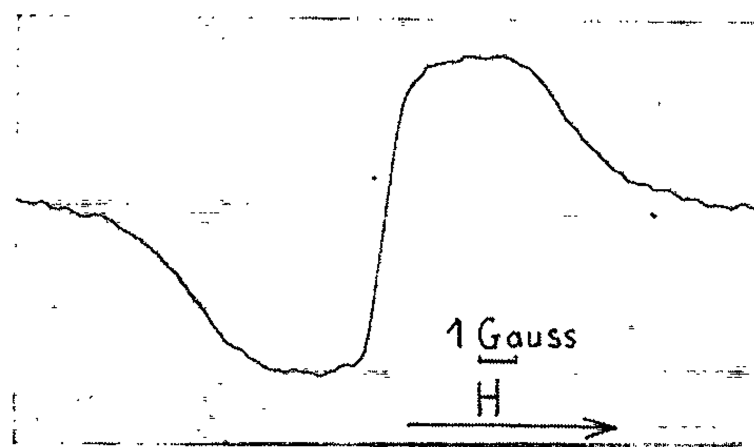


Fig. 1. — Signal de R. M. N. à 16 MHz du Faulquemont pyrolysé à 650°C et dégazé. Dérivée de l'adsorption. La composante étroite est à peine visible.

A partir du nombre de protons par gramme de la raie large soit $[H] = 1,7.10^{22}$ spins/g on évalue, en supposant les deux raies de même forme, le nombre de protons du méthane adsorbé soit $4,6.10^{20}$ spins/g et le nombre de molécules adsorbées soit $1,1.10^{20}$ mol/g.

En faisant varier l'intensité du champ radiofréquence, on constate une saturation de type *homogène* de l'amplitude de la raie. On peut en déduire le produit $T_1 T_2$ des temps de relaxation soit $7,7.10^{-4}\ s^2$ au lieu de $0,5.10^{-4}\ s^2$ pour des protons propres du charbon dont la saturation est

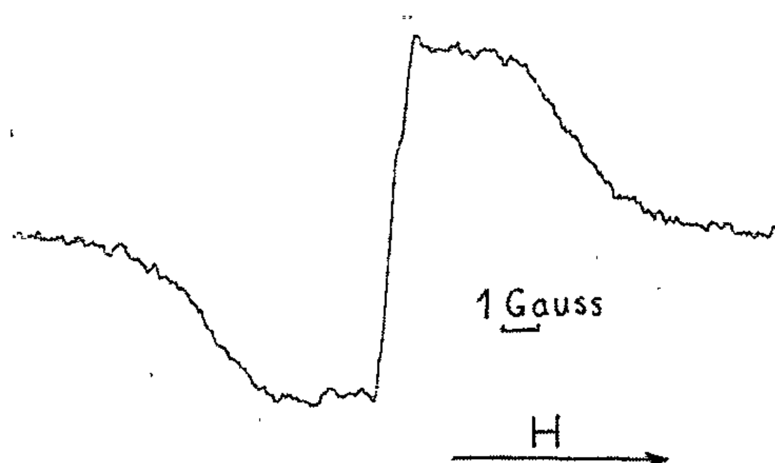


Fig. 2. — Même échantillon en présence d'hydrogène sous pression atmosphérique. On voit une composante étroite peu intense.

de type inhomogène. Puis on calcule, à partir de la largeur de raie, $T_2 = 1,4.10^{-4}\ s$ et $T_1 = 5,5\ s$ pour les protons du méthane.

3. *Variation de l'amplitude du signal avec la pression de gaz.* — Nous avons fait cette étude pour les pressions inférieures ou égales à la pression atmo-

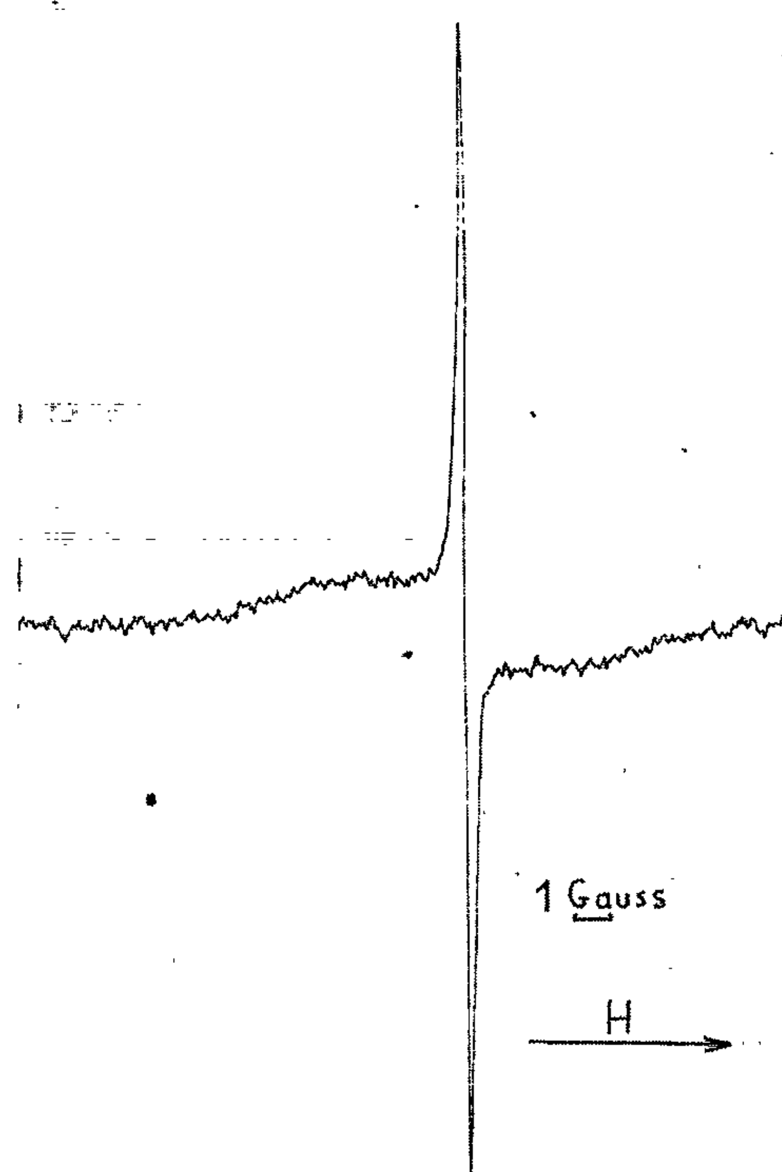


Fig. 3. — Même échantillon en présence de méthane sous pression atmosphérique. Le balayage étroit en champ a été divisé par 20 pour ne pas déformer la raie étroite. On voit une composante étroite très intense.

sphérique (*fig.* 4). On remarque que l'amplitude du signal tend vers une limite qui doit correspondre au recouvrement complet de la surface par une couche monomoléculaire.

En utilisant le nombre de molécules, évalué précédemment et en prenant une estimation ([3]) de la surface de ces charbons soit 200 m²/g on trouve

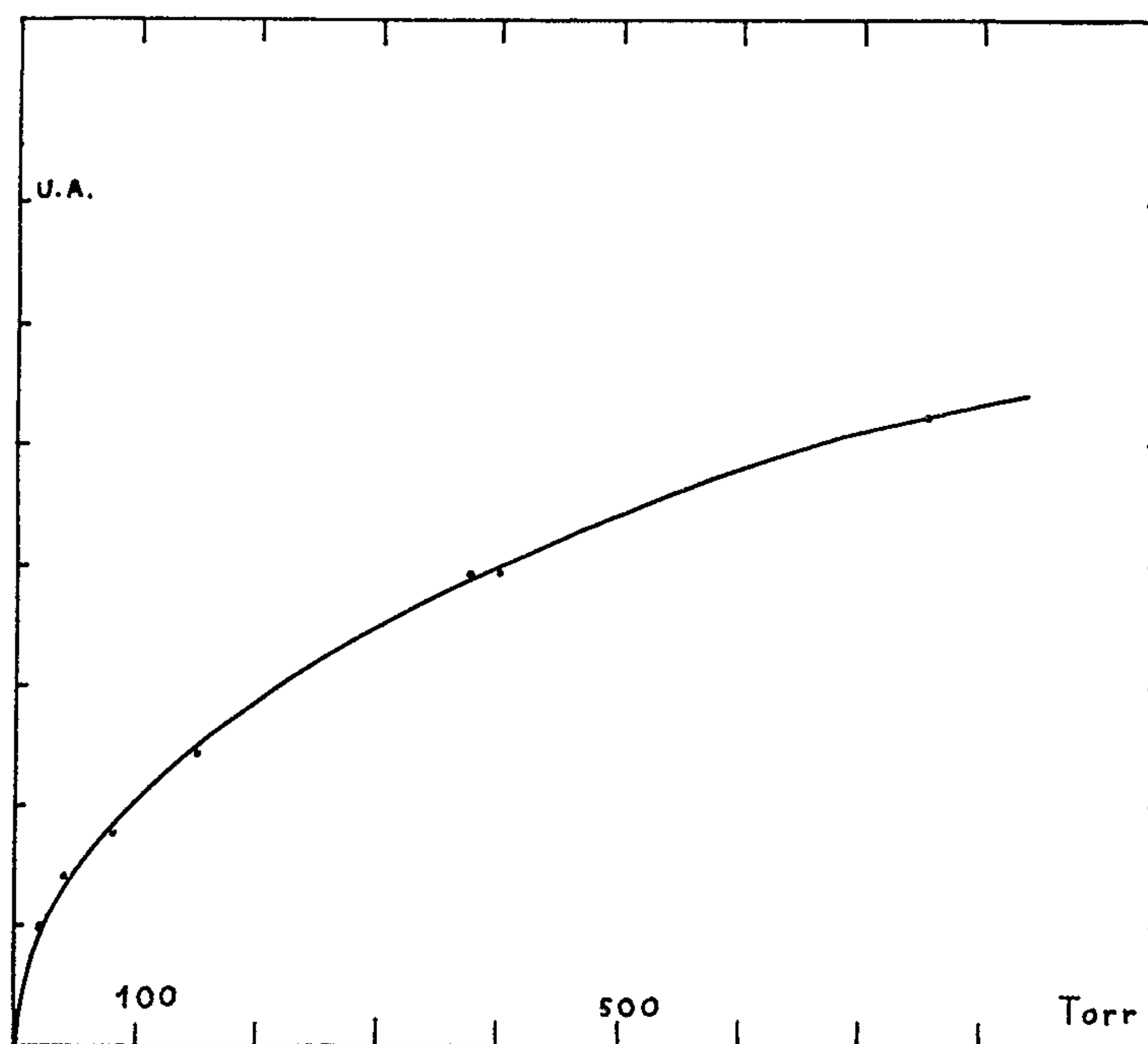


Fig. 4. — Courbe donnant l'amplitude de la composante étroite en fonction de la pression de méthane.

que chaque molécule de méthane occupe en moyenne une superficie de 200 Å², supérieure à la valeur minimale obtenue pour une couche monomoléculaire continue. Ce calcul est donc en bon accord avec la courbe de la figure 4.

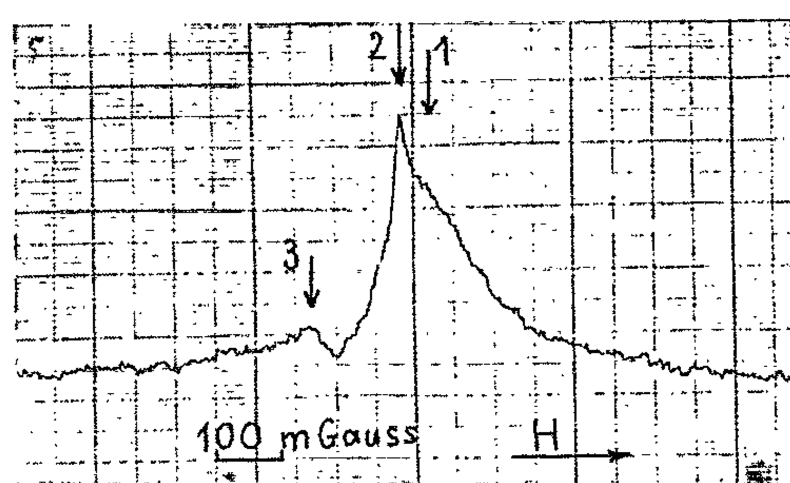


Fig. 5. — Signal donné à 56,4 MHz, en haute résolution, par le même charbon sous pression atmosphérique de méthane. Absorption : 1, signal dû au méthane adsorbé; 2, signal dû au méthane libre; 3, signal parasite dû à la tête du spectromètre.

4. *Étude de la structure de la raie.* — Pour préciser la largeur et la structure de cette raie, des spectres ont été obtenus à 56,4 MHz dans un spectromètre à haute résolution sans modulation en champ (*fig.* 5). On retrouve la raie de largeur 150 mgauss à laquelle vient se superposer une raie très étroite (largeur égale ou inférieure à 10 mgauss, inhomogénéité résiduelle de l'aimant). La raie très étroite est celle des molécules de gaz méthane libres : elle a été également obtenue avec le même tube contenant du méthane seul. On voit alors que la raie du méthane adsorbé est légèrement déplacée vers les champs élevés (environ 40 mgauss), effet attribué à une faible interaction scalaire électrons noyaux.

5. *Conclusions.* — Le caractère homogène et l'étroitesse de la largeur de la raie du méthane adsorbé montrent que l'interaction magnétique avec les spins électroniques du charbon est faible. Ces spins ne semblent donc pas particulièrement localisés à la surface du charbon. Pour les mêmes raisons on peut confirmer que le dégazage a complètement éliminé l'oxygène.

L'étude en haute résolution montre qu'à la température ambiante une bonne partie du gaz est véritablement immobilisée par adsorption et non piégée dans des cavités comme l'hypothèse en a été proposée. Le signal est d'ailleurs obtenu sans délais après le regazage et ne se modifie pas sensiblement avec le temps.

Les études de signal en fonction de la pression du gaz ouvrent une voie intéressante pour les mesures de surface ou un contrôle *in situ* des autres méthodes de mesure de surface, si controversées dans le cas des charbons ([3]).

L'ensemble des résultats confirme l'adsorption particulièrement remarquable du méthane sur les charbons.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) J. CONARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 557.
([2]) J. J. KREBS, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 326.
([3]) M. LETORT, P. CHICHE, S. PREGERMAIN et S. DURIF, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 787-841.

(*Institut d'Électronique de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de quelques composés d'addition du trifluorure et du trichlorure de bore avec des phosphines tertiaires.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Cette étude de la liaison $\overset{+}{P}-\overset{-}{B}$ est destinée à compléter les travaux antérieurs (1) au cours desquels nous avons examiné le comportement magnétooptique des liaisons « donneur-accepteur » du bore avec l'azote, l'oxygène et le soufre. Les composés $R_3\overset{+}{P}-\overset{-}{B}X_3$ (R étant un reste alcoylique non ramifié et X un atome de fluor ou de chlore) signalés dans la littérature [(2), (3), (4)] sont en nombre très restreint et, à notre connaissance, les six combinaisons examinées au cours de ce travail n'ont fait l'objet d'aucune description antérieure.

Préparation et caractérisation. — Parmi les phosphines tertiaires utilisées une $(n\text{-}C_4H_9)_3P$, est un produit commercial, deux ont été préparées par nos soins, $(n\text{-}C_5H_{11})_3P$ et $(n\text{-}C_6H_{13})_3P$, et deux, $(n\text{-}C_3H_7)_3P$ et $(n\text{-}C_5H_{11})_3P$, nous ont été fournies par Mme Labarre (5) qui nous a aussi communiqué les valeurs de leur rotation moléculaire. Toutes les combinaisons envisagées ont été préparées par addition de l'halogénure de bore (BF_3 ou BCl_3) à la phosphine en solution dans le mélange toluène-hexane ($t \sim 10^\circ C$), le trifluorure de bore étant utilisé, soit gazeux, soit sous la forme d'éthérate. Les combinaisons solides (Nos 1, 2, 3, 5 et 6) ont été purifiées par des cristallisations fractionnées. Le composé No 6 $(n\text{-}C_6H_{13})_3P.BF_3$ a été obtenu sous la forme d'un liquide incolore très visqueux que nous n'avons pu faire cristalliser même à basse température et qui se décompose avant d'atteindre sa température d'ébullition. D'une façon générale toutes les combinaisons du trifluorure de bore ont une fusion peu franche et une tendance marquée à rester en surfusion.

Les principales caractéristiques de ces composés ainsi que leur teneur en BF_3 ou en bore et chlore (1) sont indiquées ci-dessous. Nous avons également vérifié par détermination cryoscopique des poids moléculaires des composés Nos 1 et 4 que ces combinaisons ne sont pas associées.

No 1 $(n\text{-}C_3H_7)_3P.BF_3$: F $110 \pm 5^\circ C$; P. M., calculé, 228,1; trouvé, 230,5; BF_3 %, calculé, 29,7; trouvé, 29,4.

No 2 $(n\text{-}C_4H_9)_3P.BF_3$: F $47 \pm 5^\circ C$; $d_4^{60} = 0{,}9663$; BF_3 %, calculé, 25,1; trouvé, 24,9.

No 3 $(n\text{-}C_5H_{11})_3P.BF_3$: F $37 \pm 5^\circ C$; d_4^{40} 0,9742; n_D^{40} 1,4435; BF_3 %, calculé, 21,7; trouvé, 21,6.

No 4 $(n\text{-}C_6H_{13})_3P.BF_3$: d_4^{20} 0,9926; n_D^{20} 1,4440; P. M., calculé, 354,3; trouvé, 358,1; BF_3 %, calculé, 19,1; trouvé, 18,9.

No 5 $(n\text{-}C_4H_9)_3P.BCl_3$: F $118 \pm 2^\circ C$; B %, calculé 3,4; trouvé, 3,4; Cl %, calculé 33,3; trouvé, 33,1.

N° 6 $(n\text{-}C_5H_{11})_3P.BCl_3$: F 73 ± 2°C; B %, calculé, 3,0; trouvé, 2,8; Cl %, calculé, 29,4; trouvé, 29,1.

Étude magnétooptique. — Les mesures magnétooptiques effectuées dans les conditions habituelles (chute de potentiel magnétique $\sim 10^5$ gauss.cm; $\lambda = 0{,}578\,\mu$) ont été réalisées, soit sur des solutions dans le benzène et le toluène à 20°C (N°s 1, 2, 3, 5 et 6), soit sur les composés liquides (N°s 2, 3, 4) à des températures supérieures de quelques degrés à leur température de fusion. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I; ils sont exprimés en millionièmes de radians (μr).

Pour permettre une comparaison commode entre un composé d'addition et ses composants, nous avons selon notre habitude rapproché de la valeur « trouvée » expérimentalement de la rotation moléculaire la valeur « calculée » par additivité des rotations du trihalogénure de bore et de la phosphine. [Nous avons adopté pour les rotations de BF_3 et BCl_3 les valeurs 352 et 427 μr déterminées antérieurement [1].]

L'examen du tableau I permet de constater que l'écart $\Delta[\rho]_M$ entre valeurs expérimentales et calculées est dans tous les cas fortement négatif. Pour les composés formés par le trifluorure de bore la rotation des produits d'addition est même inférieure à la rotation de la seule molécule de phosphine : ce comportement apparaît comme vraiment exceptionnel si l'on considère que l'effet Faraday est une propriété massique. Il est clair, d'autre part, que la quantité $\Delta[\rho]_M$ est pratiquement constante pour un type donné de combinaisons : $\Delta[\rho]_M = -535 \pm 5\,\mu r$ pour $R_3P.BF_3$ et $-164 \pm 2\,\mu r$ pour $R_3P.BCl_3$.

Ces constatations sont identiques à celles que nous avons faites au terme de l'étude des liaisons $\bar{N}{-}\bar{B}$, $\overset{+}{O}{-}\bar{B}$ et $\overset{+}{S}{-}\bar{B}$ mais l'effet observé

TABLEAU I.

		X = F.			X = Cl.		
		$[\rho]_M$ trouvé (a).	$[\rho]_M$ calculé (b).	$\Delta[\rho]_M$ (a) — (b).	$[\rho]_M$ trouvé (a).	$[\rho]_M$ calculé (b).	$\Delta[\rho]_M$ (a) — (b).
$(n\text{-}C_3H_7)_3P$		1 165 (*)	–	–	–	–	–
$(n\text{-}C_3H_7)_3P.BX_3$	dissous	987	1 517	—530	–	–	–
$(n\text{-}C_4H_9)_3P$		1 385	–	–	1 385	–	–
$(n\text{-}C_4H_9)_3P.BX_3$	liquide	1 192	–	–	–	–	–
	dissous	1 204	–	–	1 650	–	–
	moyenne	1 198	1 737	—539	1 650	1 812	—162
$(n\text{-}C_5H_{11})_3P$		1 593 (*)	–	–	1 593	–	–
$(n\text{-}C_5H_{11})_3P.BX_3$	liquide	1 402	–	–	–	–	–
	dissous	1 419	–	–	–	–	–
	moyenne	1 411	1 945	—534	1 855	2 020	—165
$(n\text{-}C_6H_{13})_3P$		1 818	–	–	–	–	–
$(n\text{-}C_6H_{13})_3P.BX_3$	liquide	1 633	2 170	—537	–	–	–
			Moyenne	—535		Moyenne	—164

(*) *Cf.* [5].

ici l'emporte encore sur les valeurs précédemment obtenues (¹), par exemple, $\Delta[\rho]_M = -506\ \mu r$ pour $R_3N.BF_3$ et $-140\ \mu r$ pour $R_3N.BCl_3$. Ce résultat semble en accord avec l'ordre des électronégativités : le phosphore moins électronégatif que l'azote pouvant avoir un caractère de donneur un peu plus marqué. Les données thermodynamiques avec lesquelles une comparaison serait souhaitable font encore défaut. Cependant, pour le seul cas examiné (⁶), il faut noter que la triméthylamine déplace quantitativement la triméthylphosphine du composé $(CH_3)_3P.BF_3$.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(¹) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 677.
(²) F. Hein et H. L. Prüfer, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 3, 1961, p. 381.
(³) E. Sirtl et A. Adler, *Z. Naturforschg.*, 16 *b*, 1961, p. 403.
(⁴) R. R. Holmes et R. P. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 357.
(⁵) D. Voigt et M. C. Labarre, non publié.
(⁶) W. A. G. Graham et F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 164.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'existence d'un dédoublement de la vague de réduction polarographique de l'eau oxygénée en milieu neutre, sous l'influence du cation* Mg^{2+}. Note (*) de MM. **Michel L. Bernard**, **Bernard Brégeon** et Mlle **Solange Hausswirth**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a élargi l'étude effectuée sur le dédoublement de la vague polarographique de l'eau oxygénée en milieu alcalin à un milieu neutre contenant des cations Mg^{2+}; on interprète les résultats ainsi obtenus d'après l'hypothèse émise dans la première partie de cette étude.

L'étude entreprise en milieu alcalin [1] avait donné lieu aux conclusions suivantes :

Le dédoublement est la manifestation de la dissociation acide-base de l'eau oxygénée aux valeurs élevées de pH. La première vague est due à la réduction de l'anion HO_2^-, la deuxième vague à celle de l'eau oxygénée non dissociée. Les proportions relatives des formes dissociée et non dissociée, déterminées par le pH du milieu, ne peuvent être retrouvées d'après les hauteurs des vagues, celles-ci n'étant pas uniquement liées à la diffusion.

A la suite de certains auteurs [[2], [3], [4]], qui ont étudié l'influence de cations sur la réduction de l'eau oxygénée, et en particulier de G. A. Murdock et P. Van Rysselberghe [4], qui notent un dédoublement de la vague sous l'influence des cations Mg^{2+} et Mn^{2+}, nous avons essayé de préciser l'influence du cation Mg^{2+} sur la réduction de l'eau oxygénée.

Nous avons opéré en milieu tamponné de pH 6,81 à 11 dans de larges domaines de concentration en eau oxygénée et en Mg^{2+}. Dans tous les cas, nous n'avons observé qu'une seule vague de réduction vérifiant la loi d'Ilkovic, $E_{1/2}$ augmentant légèrement quand le pH s'élève.

Nous avons également travaillé en milieu non tamponné à concentrations variables en eau oxygénée et en Mg^{2+}, la concentration de l'électrolyte support ($KCl + MgCl_2$) étant maintenue à une valeur convenable pour respecter les conditions polarographiques. Nous avons obtenu les résultats suivants :

A concentration constante en Mg^{2+}, il existe une concentration minimale en eau oxygénée, en dessous de laquelle on observe une seule vague quelle que soit la concentration en Mg^{2+}. Au-delà de cette concentration minimale en eau oxygénée, on observe deux vagues. Leur évolution avec la concentration en eau oxygénée est représentée par la figure 1 :

Il existe également une valeur minimale de la concentration en Mg^{2+} en dessous de laquelle on ne peut observer de dédoublement, quelle que soit la concentration en eau oxygénée. Ce seuil varie en raison inverse

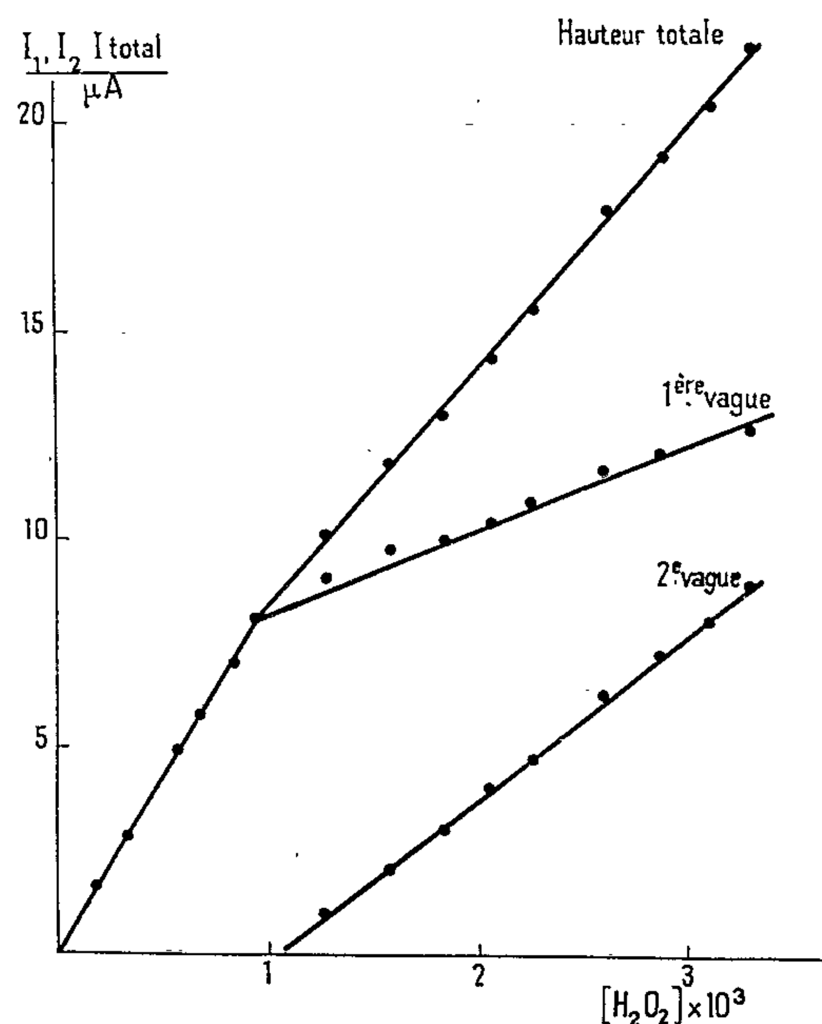


Fig. 1. — Vérification de la loi d'Ilkovic.
Milieu [KCl] = 0,2 M;
» $[MgCl_2] = 1,5 . 10^{-2}$ M.

du carré de la concentration en eau oxygénée présente dans le milieu. Au-delà de cette concentration minimale en Mg^{2+}, les vagues évoluent avec la concentration Mg^{2+}, comme le montre la figure 2.

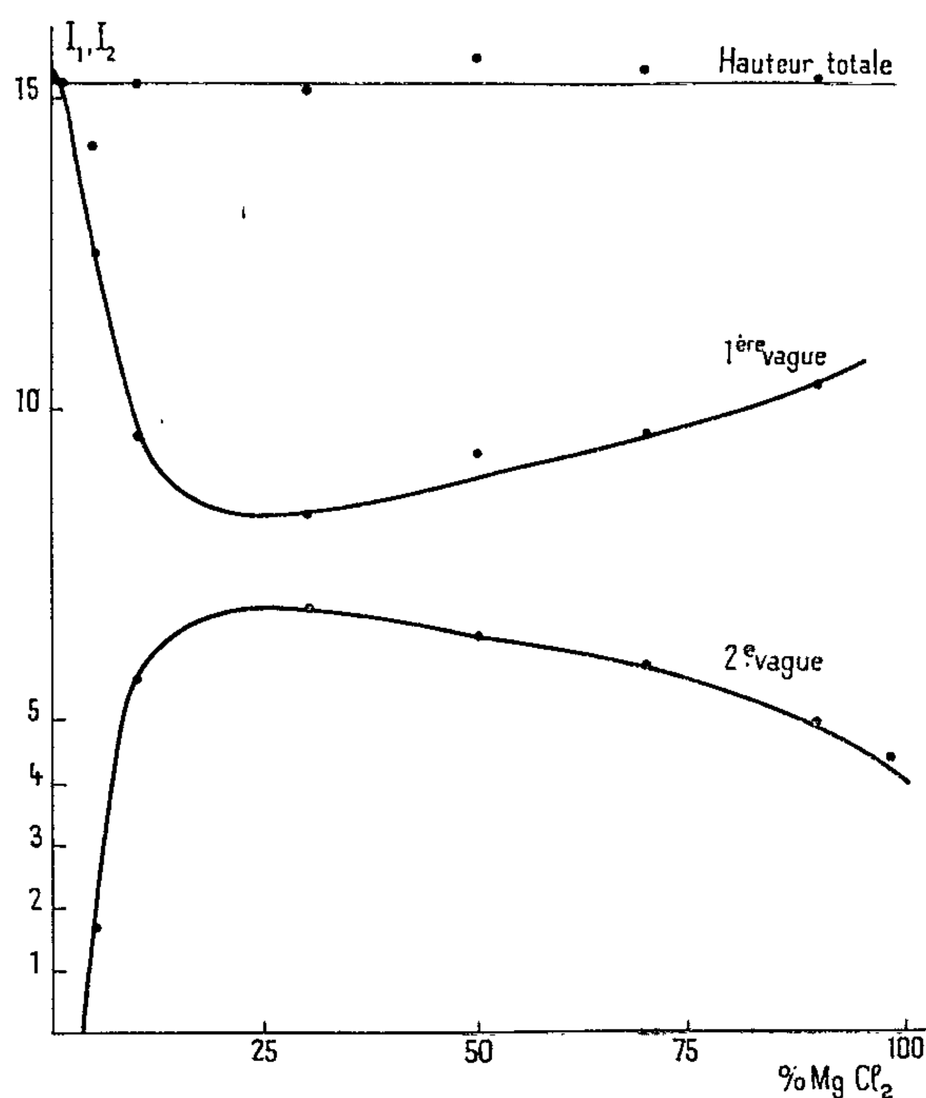


Fig. 2. — Variation de la hauteur des vagues en fonction du pourcentage en $MgCl_2$.
Milieu $[H_2O_2]$ = Cte = $2 . 10^{-3}$ M/l;
» [KCl] + $[MgCl^2]$ = Cte = 10^{-1} M.

Les valeurs des potentiels $E_{1/2}$ des deux vagues sont proches de celles déterminées antérieurement en milieu très alcalin. On peut donc, à la suite de Kolthoff et Miller [2] et Strnak [3], attribuer au pH interfacial une valeur élevée, due à la formation d'ions OH^- dans la réduction de l'eau oxygénée en milieu neutre. L'explication que nous donnons de nos résultats est la suivante :

L'eau oxygénée arrivant à l'interface par diffusion se dissocie totalement du fait du pH élevé (ceci ne peut se produire dans un milieu tamponné où le pH est fixé à une valeur supérieure à 11). La réduction de l'anion le long de la vague unique ou de la première vague procède par l'intermédiaire de complexes peroxydiques tels que $Mg(HO_2)_2$. La vitesse de réduction de ces complexes ainsi que leur faible solubilité entraîne, dans le cas du magnésium la saturation de la couche interfaciale. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les concentrations analytiques en Mg^{2+} et H_2O_2 correspondant au seuil du dédoublement sont en relation avec celles définissant le produit de la solubilité d'une substance telle que $Mg(HO_2)_2$. Au-delà de cette saturation, HO_2^- non consommé par réduction directe se réassocie et donne lieu à la vague de réduction de l'eau oxygénée, à un potentiel correspondant à la valeur élevée du pH. Ceci est en accord avec le caractère cinétique de la seconde vague.

Les résultats nouveaux obtenus en milieu naturel sous l'influence du cation Mg^{2+} confirment donc les hypothèses que nous avions émises antérieurement. Ils nous amènent en outre, à prendre en considération celles avancées par d'autres auteurs, sur le mécanisme de l'électroréduction des anions.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. L. Bernard et S. Hausswirth, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1282.
(2) I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1013.
(3) F. Strnak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 11, 1939, p. 391.
(4) G. A. Murdock et P. van Rysselberghe, *Proc. 6th meeting C.I.T.C.E.*, 1954, p. 543.

(*Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comportement de la ferrite δ, au cours du traitement de trempe, dans des alliages* Fe-Cr. Note (*) de MM. **Michel Lacoude** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la trempe à l'eau d'alliages Fe-Cr, la ferrite δ obtenue par maintien à une température appropriée peut, suivant la teneur en chrome de cette phase, soit se transformer entièrement en austénite puis en martensite, soit ne subir aucune transformation. Ces deux types de ferrites se distinguent aisément à l'aide du diagramme d'équilibre des alliages Fe-Cr. Le mécanisme de la transformation de la ferrite en austénite présente certains caractères d'une transformation de type martensitique.

La structure monophasée des aciers inoxydables industriels austénitiques (ou ferritiques), ne se maintient généralement pas au-dessus d'une certaine température à partir de laquelle apparaît une nouvelle phase ferritique (ou, respectivement, austénitique). Ce phénomène se manifeste au cours de certains traitements industriels, en particulier lors du soudage autogène : il présente donc en pratique une grande importance et c'est pourquoi plusieurs études récentes lui ont fait une large place [(1) à (4)]. A la suite de ces travaux, nous avons pu étudier l'évolution, au cours du refroidissement, de la phase apparue à haute température.

Des essais préliminaires nous ont orientés sur l'étude d'alliages Fe-Cr : ces derniers offrent en effet l'avantage de permettre un examen d'ensemble et, simultanément, de limiter au maximum l'influence des paramètres parasites. Nos essais ont consisté essentiellement à examiner le comportement, au cours de la trempe à l'eau, de la ferrite δ obtenue par maintien à haute température.

Des alliages à teneur variable en chrome ont été élaborés par fusion à l'air dans un four à induction à partir de fer pur électrolytique et de chrome pur. Le carbone et l'azote, impuretés qui nous ont ultérieurement semblé être les plus importantes, se trouvaient présentes dans nos alliages à des teneurs inférieures à 100 et 200.10^{-6} respectivement. Le chauffage de nos échantillons a pu être effectué en prenant des précautions suffisantes pour éviter toute pollution appréciable par le milieu ambiant; suivant la température et les temps de maintien ce chauffage a été effectué, soit dans l'air, soit sous argon, vide.

Les résultats obtenus s'interprêtent aisément si l'on distingue d'après le diagramme d'équilibre Fe-Cr trois types d'alliages (*fig.* 1). Les alliages de type I présentent une structure monophasée γ dans un certain intervalle de température; les alliages de type II présentent un domaine d'équilibre à structure biphasée $\alpha + \gamma$ mais ne sont jamais entièrement austénitiques; les alliages de type III sont purement ferritiques et ne présentent donc aucun intérêt dans le cadre de cette étude. Nous observerons à toutes fins utiles que du fait des impuretés présentes dans nos alliages, le diagramme Fe-Cr

qui résulte de nos expériences est en réalité un diagramme pseudo-binaire et que les lignes de transformations ne sont pas identiques à celles du diagramme Fe-Cr rigoureux.

Notons au préalable que dans tous les cas l'austénite se transforme intégralement en martensite par trempe à l'eau. Dans l'ensemble nos

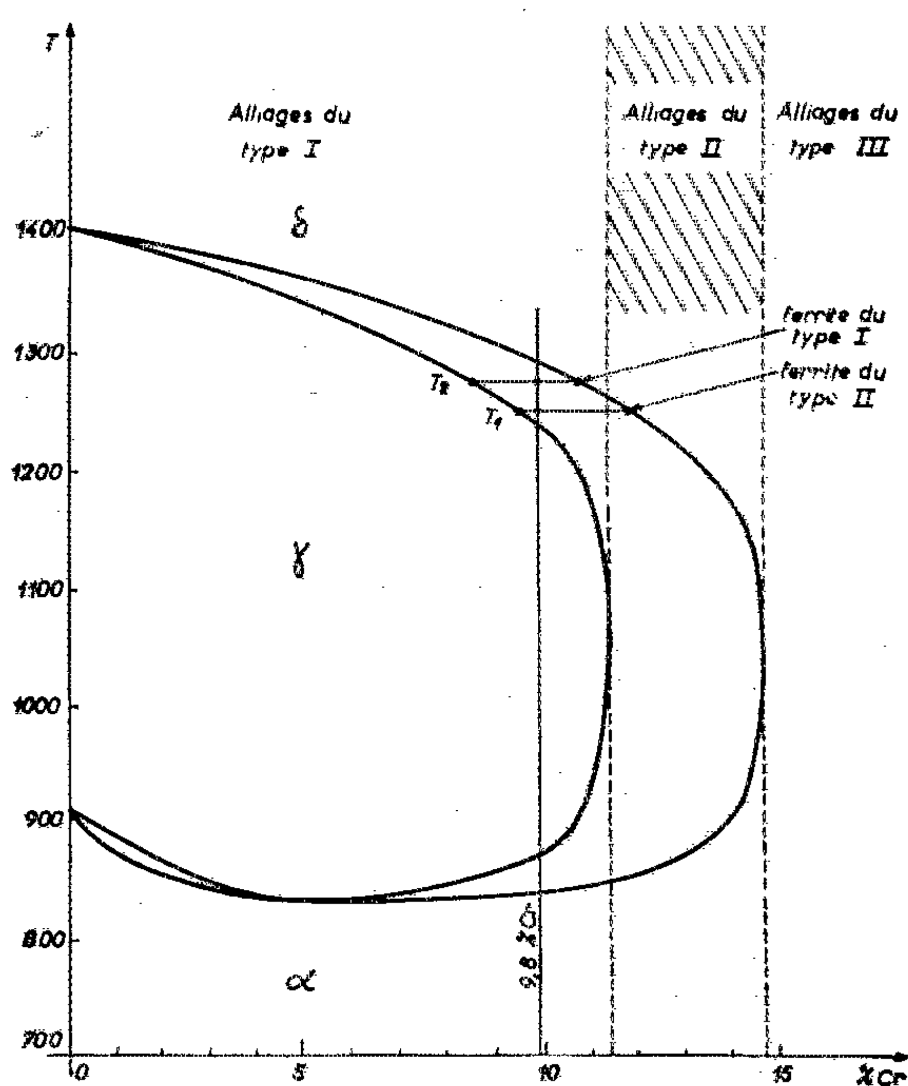


Fig. 1. — Diagramme Fe-Cr (pseudo-binaire).

expériences ont donné un résultat particulièrement net. En effet, la ferrite δ ayant la composition d'alliages du type I est entièrement martensitique après trempe (*fig.* 2). La martensite obtenue résulte nécessairement de la transformation de l'austénite : ceci prouve donc que la ferrite δ s'est transformée entièrement en austénite malgré le refroidissement rapide.



Fig. 2.

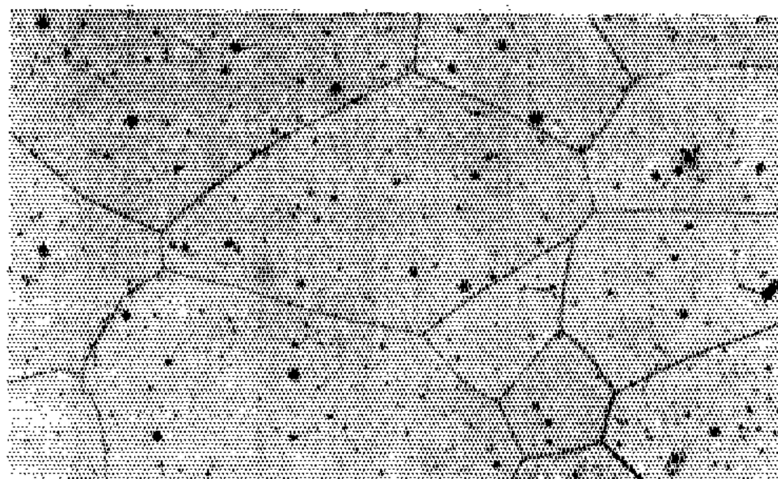


Fig. 3.

Fig. 2. — Alliage à 7,25 % de chrome trempé à l'eau après maintien à 1450°C (G × 190).

Fig. 3. — Alliage à 11,25 % de chrome trempé à l'eau après maintien à 1250°C (G × 45).

Au contraire, la ferrite δ ayant la composition d'alliages de type II ne subit aucune transformation au cours de la trempe (*fig.* 3).

Au voisinage de la teneur en chrome qui limite les alliages de type I et II la transition est particulièrement brutale, une faible différence de teneur en chrome entraînant soit une transformation totale, soit l'absence complète de transformation. Comme nous le verrons ci-dessous la possibilité de transformation partielle n'est pas exclue cependant.



Fig. 4.

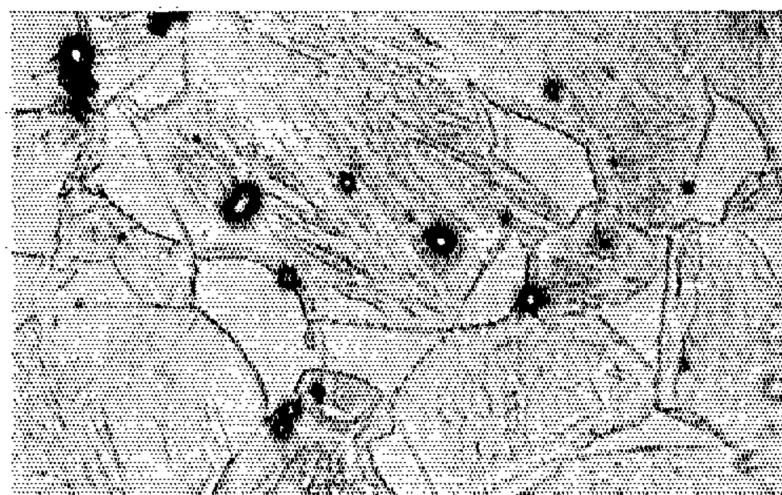


Fig. 5.

Fig. 4. — Alliage à 7,25 % de chrome trempé à l'eau après maintien à 1320°C (G × 190).
Fig. 5. — Alliage à 9,8 % de chrome trempé à l'eau après maintien à 1235°C (G × 300).

L'étude d'alliages trempés à partir d'une structure d'équilibre $\delta + \gamma$ nous a permis d'illustrer l'interprétation précédente. La figure 4 représente la structure entièrement martensitique d'un alliage à 7,25 % de chrome trempé à partir de l'état biphasé $\delta + \gamma$. Une sorte de réseau « fantôme »



Fig. 6. — Alliage à 10,65 % de chrome trempé à l'eau après maintien à 1225°C (G × 300).

dont les contours sont soulignés ici par un liséré clair bien visible, puisque indique à peu près rigoureusement la position des anciens joints de grain $\delta - \gamma$: en effet l'analyse à la microsonde électronique révèle des différences caractéristiques de teneur en chrome à la traversée de ces contours; par contre les teneurs ne varient pas à la traversée des autres joints de grains.

L'alliage à 9,8 % de chrome de la figure 5 a été trempé dans des conditions très particulières; en effet la structure d'équilibre à la température de

trempe comportait des grains de ferrite δ dont la composition correspond à un alliage du type II (*fig.* 1). On constate que cette ferrite ne s'est pas transformée.

L'exemple précédent montre qu'en faisant varier la température de trempe on peut obtenir dans certains alliages du type I, soit des ferrites δ de type II, soit des ferrites δ de type I. Par contre, les alliages de type II présentent toujours des ferrites δ de type II.

En réglant très soigneusement la température de trempe nous avons donc pu obtenir dans le cas d'un alliage à 10,65 % de chrome une ferrite δ de type I très voisine de la teneur limite en chrome : cette ferrite a donné lieu à une transformation partielle au cours de la trempe (*fig.* 6). Toutefois certains indices tendent à montrer que ce phénomène est lié à la présence du carbone et de l'azote et nous nous proposons de préciser ce point prochainement.

Dans tous les cas il est clair qu'une ferrite de type I peut donner une austénite de même composition. Cette transformation n'implique aucune diffusion et peut donc se produire, comme nous l'observons effectivement, même au cours d'un refroidissement rapide : ces caractéristiques sont communes à la plupart des transformations martensitiques. Pour un alliage de type II dont la structure, quelle que soit la température, n'est jamais purement austénitique, il est compréhensible qu'un tel mécanisme, sans être théoriquement impossible, soit beaucoup moins probable.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) R. Castro, P. Devore et R. Devin, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 343.
(2) R. Castro et R. Tricot, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 571.
(3) R. Castro et R. Tricot, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 587.
(4) J. Bourrat et J. Hochmann, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 863.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur les combinaisons d'addition entre le poly-p-diméthylamino-styrène et le chloranile, présentant des caractères de complexes à transfert de charge.* Note (*) de MM. **Jacques Parrod, Paul Rempp** et **Roger Knoesel**, transmise par M. Georges Champetier.

En solution, le poly-*p*-diméthylamino-styrène et le chloranile se combinent progressivement, sans que le rapport entre le nombre de motifs élémentaires du premier et le nombre de molécules du second dépasse 4. Au cours de cette formation le spectre d'absorption dans le visible évolue, le maximum se déplaçant de 680 à 740 mμ environ. D'autres propriétés de ces combinaisons sont indiquées.

Les combinaisons d'addition classées dans le groupe des « complexes à transfert de charge », ont fait depuis quelques années l'objet de nombreux travaux portant sur leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques. Un petit nombre d'entre eux seulement se rapportent à des composés macromoléculaires [(1), (2), (3)]; cependant, en dehors d'un éventuel intérêt technologique, on doit s'attendre à ce qu'apparaissent dans ce cas des propriétés nouvelles qui ne se réduisent pas à la simple somme de celles des motifs monomères.

Dans cette étude, nous avons comparé les produits qui se forment à partir du chloranile (tétrachloro *p*-quinone) et, respectivement de la diméthylaniline ou de ses dérivés alcoylés en *para* et du poly-*p*-diméthylamino-styrène.

Ce dernier a été préparé par polymérisation anionique du *p*-diméthylamino-styrène dissous dans le tétrahydrofuranne, en employant comme promoteur le tétramère disodé de l'α-méthyl-styrène. Les rendements atteignent 75 à 90 %, et les masses moléculaires moyennes des différents échantillons isolés s'échelonnent entre 30 000 et 150 000.

Les combinaisons d'addition se forment lorsqu'on mélange leurs constituants en solution benzénique; mais tandis que la diméthylaniline et ses dérivés alcoylés fournissent des composés définis, dont la composition correspond en général à des proportions équimoléculaires, le phénomène est beaucoup moins simple avec le polymère. Après une durée de contact variable, à la température ordinaire, le produit d'addition est précipité par l'éther de pétrole, puis extrait au Soxhlet par l'éther éthylique, afin de le débarrasser du chloranile libre. Les échantillons ainsi isolés se présentent sous forme de poudres dont la composition varie régulièrement avec la durée du contact des deux réactifs. Elle résulte de l'analyse élémentaire complète et peut se mettre sous la forme: $(C_{10}H_{13}N)_x(C_6O_2Cl_4)_y$.

Quelques résultats significatifs sont indiqués ci-dessous, en représentant par [Am] et [Qn] les concentrations initiales respectives en motifs aminés et en molécule-grammes de chloranile par litre.

		Durées.		
		4 h.	4 jours.	14 j.
$[Am] = [Qn] = 1,13.10^{-2}$	$\frac{x}{y}$........ :	49,6	22	6,7
$[Am] = [Qn] = 3,4.10^{-2}$	$\frac{x}{y}$........ :	11,0	5,5	4,3
$[Am] = 3,4.10^{-3}$; $[Qn] = 3,4.10^{-2}$	$\frac{x}{y}$........ :	–	–	4,1

On voit que la teneur en chloranile croît avec le temps, puis atteint pratiquement une valeur stationnaire. Les produits les moins riches en ce constituant sont vert clair, et leurs solubilités ne s'écartent guère de celles du polymère primitif. A une teneur plus élevée correspondent une couleur plus foncée, une solubilité moindre dans le benzène, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, l'acétone, le chloroforme, plus grande dans le méthanol, l'éthanol, le glycol, dans lesquels le poly-*p*-diméthylamino-styrène est insoluble. Quel que soit le cas, les meilleurs solvants restent la cyclohexanone, l'acide acétique, le diméthylformamide.

Sur les spectres d'absorption infrarouge de ces produits on relève les bandes non modifiées du poly-*p*-diméthylamino-styrène, et celles, très atténuées, du chloranile, mais aucune bande nouvelle qui pourrait correspondre à l'établissement de liaisons ioniques ou covalentes ([4]). L'atténuation observée peut s'expliquer par les actions d'ailleurs faibles, qui au sein de la combinaison d'addition, s'exercent sur les liaisons intramoléculaires du chloranile [([5]), ([6])].

Plus inattendus sont les spectres d'absorption dans le visible.

Lorsqu'on suit leur évolution pour des solutions benzéniques contenant des quantités équimoléculaires de chloranile et de polymère (0,85 à 3,4 mol-g/l), on observe les résultats indiqués ci-dessous :

Temps	λ (mμ).	
5 h................	685 (max.), ε = 26	
2 jours.............	680 (épaulement)	735 (max.), ε = 113
7 »	690 »	740 » ε = 324

On peut en conclure que le produit d'addition pauvre en chloranile absorbe à 685 mμ, mais dès que sa teneur devient notable, une bande forte apparaît vers 740 mμ. Or les combinaisons respectives avec le chloranile de la diméthylaniline et de la *p*-isopropyl-diméthylaniline présentent un maximum à 650 mμ. Nous avons préparé spécialement cette dernière substance, car sa structure est aussi voisine que possible de celle du motif élémentaire de notre polymère.

Par ailleurs, G. Smets ([3]) signale une combinaison analogue à la nôtre, pour laquelle il trouve un maximum d'absorption à 675 mμ, en solution dans CCl_4. Il faudra rechercher si cette dernière discordance tient à une différence de masse moléculaire ou de microstructure.

Quoi qu'il en soit, l'évolution des spectres d'absorption que nous avons relevée se produit de la même façon en présence ou en l'absence d'oxygène.

Si l'on remplace le benzène par un autre solvant, on aboutit au bout d'un temps plus ou moins long à une même forme finale du spectre d'absorption, à quelques différences près. Notamment, dans l'acétonitrile, solvant fortement polaire, on observe des maximums ou des épaulements vers 450 et 620 mμ beaucoup plus nets qu'en solution benzénique. Ils sont probablement dus à la présence de formes à la fois biradicales et ioniques, souvent signalées dans le cas des complexes à transfert de charge arylamine-quinone [([4]), ([7]), ([8])], ce que semble confirmer une étude de RPE en cours.

Nous avons également effectué des mesures de résistivité sur nos produits, comprimés préalablement en pastilles sous 300 kg/cm^2, pour des courants d'une fréquence de 1600 c/s, à des températures variant de 20 à 150°C, cela sous 10^{-5} mm de mercure, sauf pour le chloranile, qui se sublimerait trop rapidement.

Sauf pour le poly-*p*-diméthylamino-styrène qui se ramollit à chaud, les points représentant Log σ en fonction de $1/T$ se placent sur deux droites qui se coupent pour une température dite de transition, T_{tr}; leurs pentes donnent respectivement les énergies d'activation, ΔE_1 et ΔE_2.

Substance.	Résistivité à 25°. ($\Omega \times$ cm).	$\Delta E_1 (T < T_{tr})$ (eV).	$E_2 (T > T_{tr})$ (eV).	T_{tr} (°).
Chloranile.	$2,4.10^{11}$	0	1,20	78
Polydiméthylamino-styrène...	$1,7.10^{11}$	0,38	–	–
$(C_{10}H_{13}N)_{5,5}(C_6O_2Cl_4)_1$......	$3,4.10^{10}$	0,20	0,76	91

ΔE_1 pouvant correspondre à une conduction par des impuretés, le résultat le plus caractéristique est la diminution sensible de ΔE_2 apportée par l'entrée en combinaison du chloranile avec le polydiméthylamino-styrène, en même temps qu'une diminution de sa résistivité à 25°C.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) W. Slough, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1030; 58, 1962, p. 2360.
([2]) D. D. Eley, D. I. Spivey, K. H. Davis et R. S. Snart, *Nature*, 188, 1960, p. 724.
([3]) G. Smets, V. Balogh et Y. Castille, *J. Polymer. Sc.*, Part C, 4, 1963, p. 146.
([4]) H. Kainer et W. Otting, *Chem. Ber.*, 12, 1955, p. 1291.
([5]) V. P. Parini, *Usp. Khim.*, 31, 1962, p. 822.
([6]) A. Ottenberg, R. L. Brandon et M. E. Browne, *Nature*, 201, 1964, p. 1119.
([7]) J. W. Eastmann, G. Engelsma et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1962, p. 1339.
([8]) R. Foster et T. Y. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 860; 59, 1963, p. 296; 59, 1963, p. 1059.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude radiocristallographique du fluoro-titanate de cuivre* $CuTiF_6.4H_2O$. Note (*) de MM. **Raymond Weiss**, **Jean Fischer** et **Gérard Keib**, présentée par M. Jean Wyart.

Le fluoro-titanate de cuivre $CuTiF_6.4H_2O$ appartient au système monoclinique; le groupe de symétrie est $P2_{1/a}$. La maille monoclinique contient deux motifs $CuTiF_6.4H_2O$. La projection de la densité électronique parallèlement à l'axe $\vec{b}$ a été déterminée.

Le cuivre II forme de préférence des ions complexes plans et des ions complexes octaédriques [1]. Dans les ions complexes plans les quatre liaisons, coplanaires, sont en général identiques. Dans les ions complexes octaédriques, l'octaèdre de coordination présente très souvent une distorsion. Dans ces complexes, on peut en général, distinguer quatre liaisons courtes, coplanaires, et deux liaisons plus longues. Cette distorsion de l'octaèdre de coordination est prévue par la théorie du champ des ligandes [2].

Dans le but d'étudier la stéréochimie de l'ion cuivrique dans les fluorures doubles hydratés contenant l'ion Cu^{2+}, nous avons entrepris une étude structurale approfondie des fluoro-silicate, fluoro-titanate et fluoro-stannate de cuivre tétrahydratés.

$CuTiF_6.4H_2O$ a été préparé selon une méthode indiquée par Marignac [3]. Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Les formes dominantes sont $\{\bar{1}11\}$ et $\{11\bar{1}\}$. Les formes $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{010\}$ ont également été observées [3].

La mesure des dimensions de la maille a donné, après affinement [4], les résultats suivants :

$$a = 7,332 \pm 0,007\ \text{Å}, \qquad b = 9,828 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$c = 5,326 \pm 0,006\ \text{Å}, \qquad \beta = 104°\,20' \pm 8',$$
$$(\lambda\, \text{Cu}\, K_\alpha = 1,5418\ \text{Å}).$$

La valeur théorique de la densité ($d_c = 2,22$) calculée pour deux motifs $CuTiF_6.4H_2O$ par maille est en accord avec la valeur expérimentale trouvée ($d_m = 2,23$).

L'étude complète du réseau réciproque à l'aide d'un rétigraphe Rimsky-Nonius a montré que le groupe de symétrie est $P2_{1/a}$ (extinctions systématiques des réflexions *hol* telles que $h = 2n + 1$ et *oko* telles que $k = 2n + 1$).

Les intensités des réflexions *hol* ont été mesurées par microdensitométrie. L'absorption a été négligée (dimensions du cristal utilisé : $0,2 \times 0,3 \times 0,1$ mm).

Le groupe $P2_{1/a}$ exige, dans le cas général, quatre points homologues par maille. Les atomes de cuivre et de titane sont donc situés dans deux

positions particulières de ce groupe ([5]), les coordonnées x et z adoptées pour ces atomes sont :

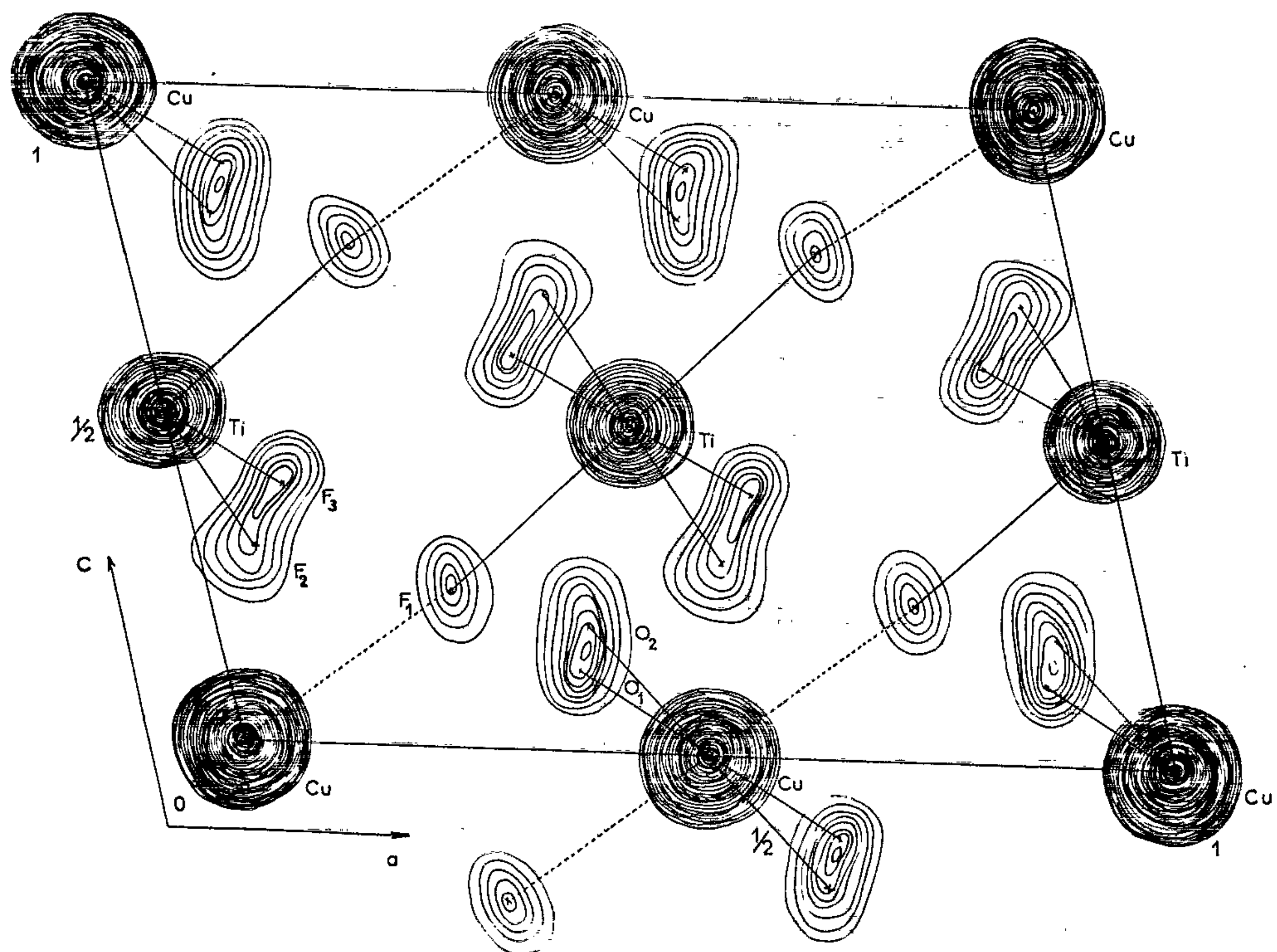
Cu : 0, 0 et 1/2, 0;

Ti : 0, 1/2 et 1/2, 1/2.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques x et z, facteurs de température isotropes B (Å)^2 *et les déviations standards $\sigma(x)$ et $\sigma(z)$.*

	x.	z.	B (Å)^2.	$\sigma(x) = \sigma(z)$.
Cu^{2+}	0	0	0,58	–
Ti^{4+}	0	0,500	1,03	–
F_1^-	0,268	0,237	4,28	0,006
F_2^-	0,089	0,412	5,09	0,006
F_3^-	0,069	0,269	3,62	0,006
$O(H_2O)_1$	0,380	0,113	1,91	0,006
$O(H_2O)_2$	0,405	0,228	5,31	0,006



Projection de la densité électronique suivant $\vec{b}$.
Intervalle des lignes d'égale densité : 2 e Å^{-2}.

Une première projection de la densité électronique parallèlement à $\vec{b}$ a été calculée en utilisant les signes S_{h0l} des contributions des atomes de cuivre et de titane à l'amplitude diffractée. Cette projection a permis de trouver des valeurs approchées des coordonnées x et z des autres atomes. Ces coor-

données approchées ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés sur ordinateur Bull Γ E T (4). Après quatre cycles d'affinement le facteur $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ a été trouvé égal à 0,143.

Les coordonnées atomiques x et z et les facteurs de températures isotropes obtenus sont indiqués dans le tableau I. La figure 1 représente la projection finale, parallèlement à $\vec{b}$, de la densité électronique.

Cette étude sera complétée par une projection de la densité électronique parallèlement à $\vec{c}$ et un affinement tridimensionnel selon la méthode des moindres carrés.

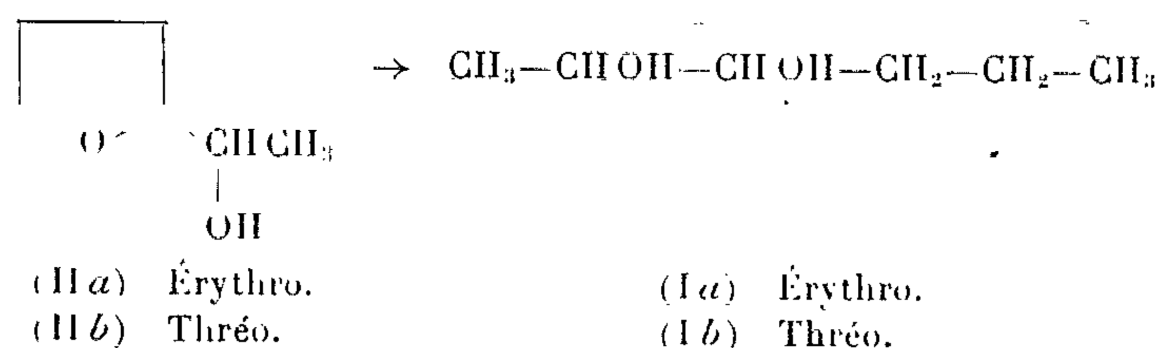
(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) A. F. WELLS, *Structural inorganic chemistry.*
(2) L. E. ORGEL, *An introduction to transition, metal chemistry, Ligand-Field Theory*
(3) M. C. MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.*, 4, 1866, p. 6-8.
(4) D. GRANDJEAN, J. P. WENDLING, R. STROSSER et R. WEISS, *Bull. Soc. franç. Minér. et Cristal.*, 86, 1963, p. 424-426 et 87, 1964, p. 87.
(5) *Tables internationales de Cristallographie*, vol. 1.

(*Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

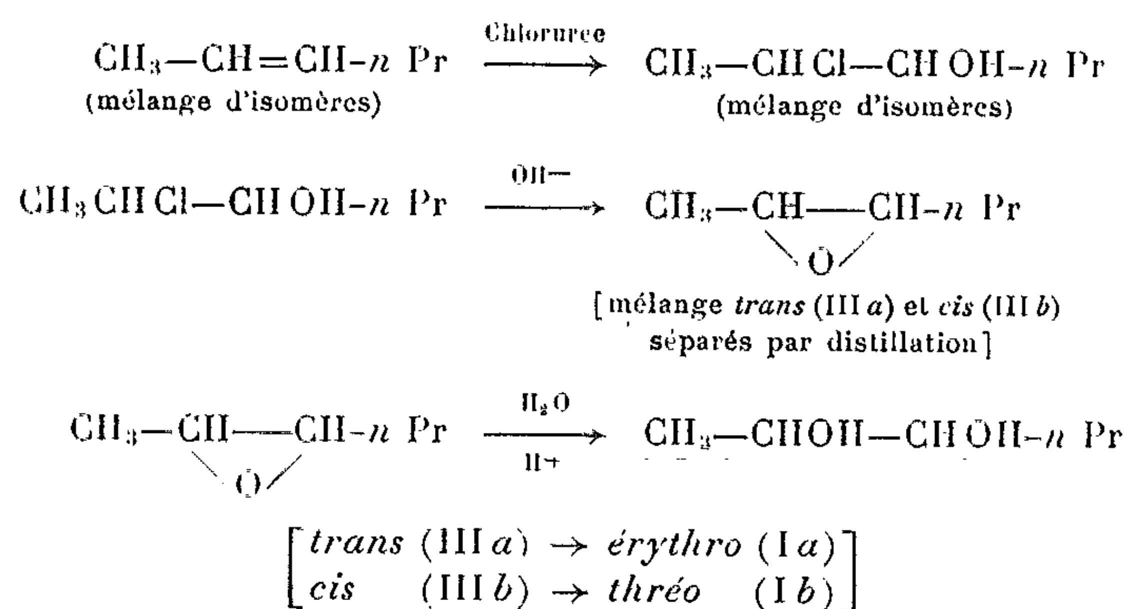
STÉRÉOCHIMIE. — *Époxyhexanes* 2.3 cis *et* trans *et hexanes diols* 2.3 érythro et thréo. Note (*) de MM. **Didier Gagnaire** et **Pierre Monzeglio**, transmise par M. Louis Néel.

Introduction. — Les hexanes diols 2.3 *érythro* et *thréo* [(I*a*) et (I*b*)] ont été précédemment préparés ([1]) par coupure des méthyl tétrahydrofurfuryl-carbinols *érythro* et *thréo* respectivement [(II *a*) et (II *b*)].



Le but de ce travail est de confirmer l'attribution *érythro* et *thréo* faite alors sur les méthyl tétrahydrofurfuryl-carbinols et les hexanes diols, tout en fournissant une voie de synthèse moins complexe pour ces derniers.

Synthèse des dérivés. — Le principe en est la préparation des époxyhexanes 2.3 *trans* et *cis* [(III *a*) et (III *b*)] séparables par distillation, et leur transformation ultérieure en diol, soit



L'utilisation de la chlorurée pour époxyder les oléfines a été précédemment décrite [([2]), ([3])].

Par action sur l'hexène-2 (Phillips Petroleum Co), on obtient un rendement de 36 % en chlorhydrine. La formation est accompagnée de celle de dichlorure qui se polymérise à l'intérieur du ballon.

La transformation en époxyde se fait avec un rendement de 76 %, 5 % environ de chlorhydrine étant récupérable. La distillation (colonne à bande tournante Haage) fournit les deux isomères :

Époxyhexane *cis* (III *b*)	É 108
Époxyhexane *trans* (III *a*)...............	113,5

Leur pureté est éprouvée par chromatographie gazeuse avec une colonne de silicone (« silicone gum rubber »). Deux distillations sont nécessaires à l'obtention du dérivé *trans* pur (moins de 2 % d'isomère *cis*).

L'attribution *cis* et *trans* des deux isomères résulte :

— de l'analogie avec d'autres époxydes connus, les isomères *cis* étant plus volatils que les isomères *trans*;

— de l'étude des couplages en résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) des protons époxydiques des deux dérivés (les spectres seront étudiés en détail dans la suite);

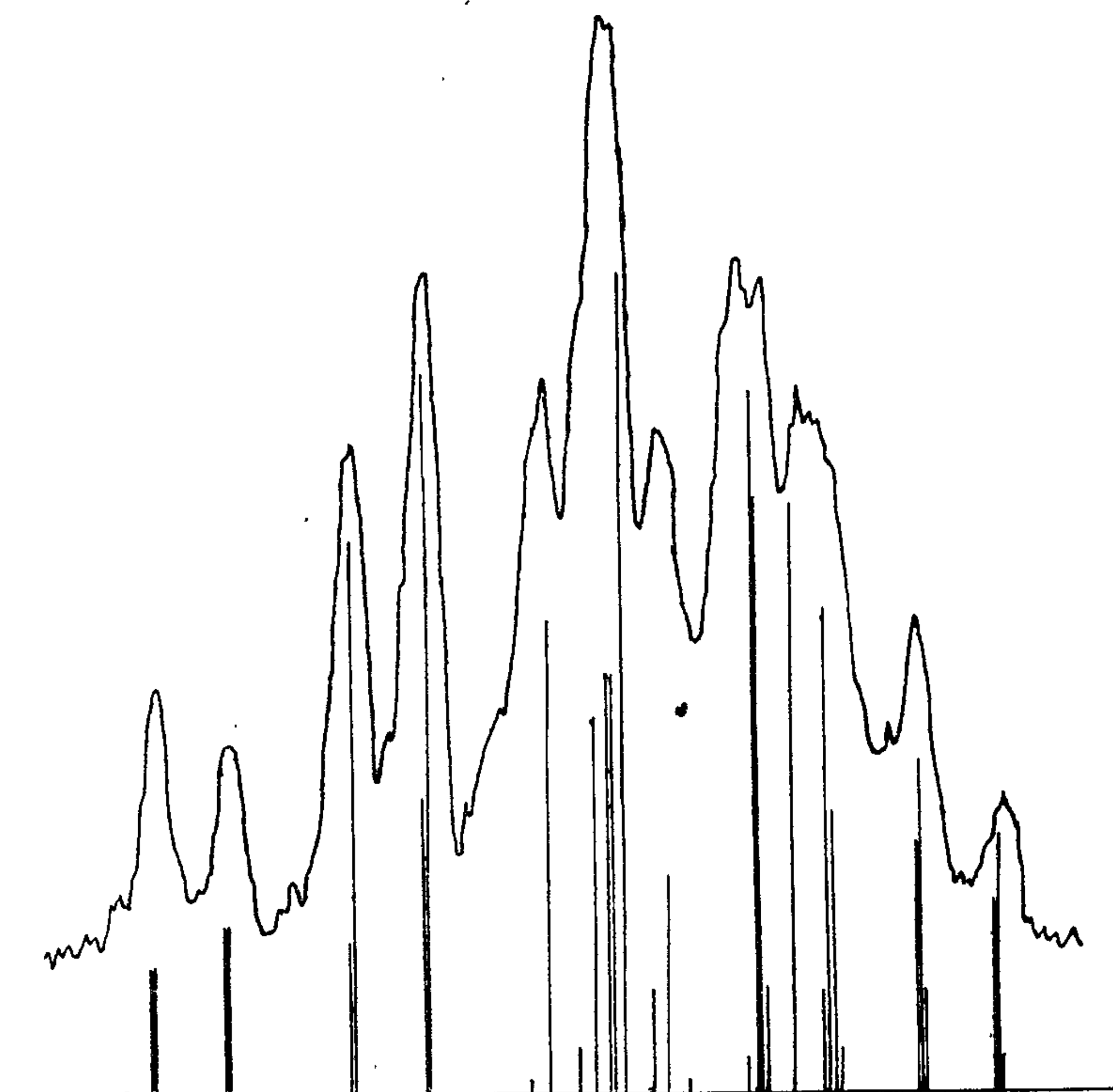


Fig. 1 *a*.

— de l'étude des spectres infrarouges : les spectres infrarouges des deux époxydes permettent également leur distinction, en particulier par la présence des bandes spécifiques suivantes :

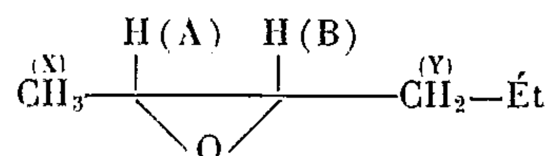
	Bandes en (cm^{-1}).
Époxyhexane *trans* (III *a*)...........	717 et 1377
Époxyhexane *cis* (III *b*).............	723 et 1388

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs correspondantes des époxy pentanes [3] : 711 et 1372 mμ pour le dérivé *trans*, 720 et 1388 mμ pour le dérivé *cis*.

L'hydrolyse en hexanes-diols se fait en présence d'acide perchlorique suivant la technique habituelle [[3], [4]] avec une inversion de Walden, l'époxyde *trans* donnant donc l'hexane-diol *érythro*.

Les propriétés physiques des diols et en particulier les spectres de R. M. N. sont identiques à ceux des diols précédemment préparés ([1]) : la stéréochimie de tous les dérivés est donc confirmée.

Résonance magnétique nucléaire des époxy hexanes-2.3. — Le point intéressant est le couplage entre les deux protons époxydiques H_A et H_B.



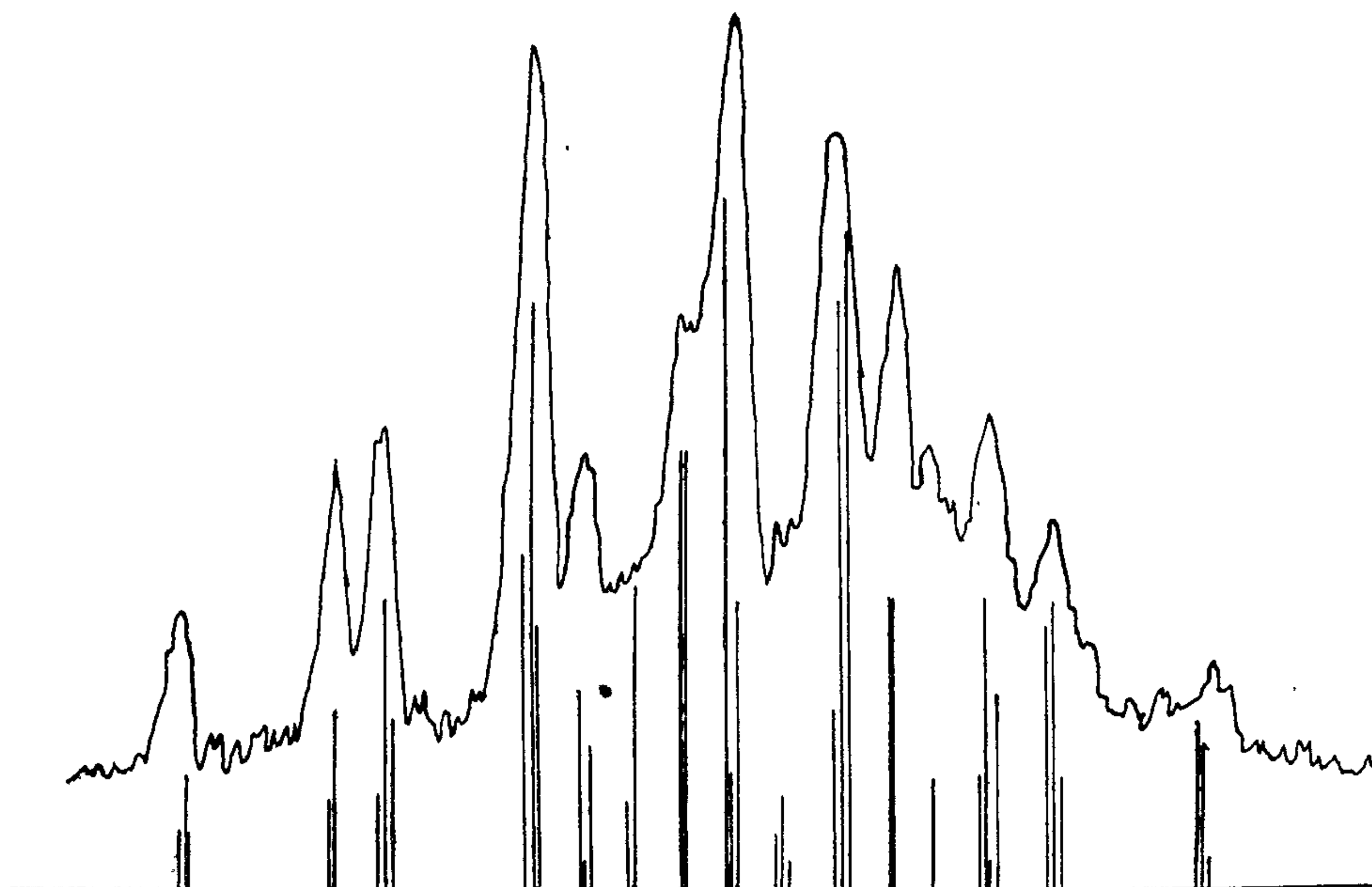


Fig. 1 *b*.

Ils correspondent en effet à des angles dièdres de 0° pour le *cis* et 120° pour le *trans*, ce qui conduit à des valeurs moyennes de 4,6 c/s et de 2,2 c/s respectivement *dans un cycle époxyde* [([5]), ([6]), ([7])].

L'analyse des spectres de R. M. N. constitue un excellent exemple de détermination expérimentale des constantes, par interprétation du spectre de deux protons (spectre AB) perturbés par *des groupes indépendants de protons magnétiquement équivalents* (ici, le groupe CH_3 et le groupe CH_2 du propyle) *couplés l'un avec* A, *l'autre avec* B.

On a donc, en général, X_n-A-B-Y_p (et ici X_3-A-B-Y_2), les seuls couplages étant ceux indiqués par les tirets : J_{AX}, J_{AB} et J_{BY}.

Le spectre des protons A et B est alors constitué par la superposition de $(n+1)$ $(p+1)$ spectres AB. Dans le cas présent, le proton A, si B n'existait pas, aurait quatre bandes d'intensité 1-3-3-1 et le proton B, si A n'existait pas, trois bandes d'intensité 1-2-1. Chaque combinaison d'une bande théorique de A avec une bande théorique de B donne un

spectre AB dont l'intensité globale est le produit des intensités précédentes : on obtient ainsi quatre spectres d'intensité totale 1, deux d'intensité 2, quatre d'intensité 3 et deux d'intensité 6, conduisant à quarante-huit raies théoriques. Le spectre obtenu permet sur ces bases, de déterminer les paramètres, par approximations successives : J_{AX} est connu (par observation du méthyle), et l'on doit déterminer J_{AB}, δ_{AB} et J_{BY}.

L'obtention d'un spectre expérimental conforme à la théorie justifie les hypothèses de départ sur les valeurs très faibles ou nulles des autres couplages

$$J_{AY} = J_{BX} = J_{XY} = 0.$$

Dans les deux cas étudiés, les spectres théoriques et expérimentaux sont indiqués sur les figures 1 *a* (isomère *trans*) et 1 *b* (isomère *cis*) et correspondent aux valeurs suivantes des paramètres (tableau I).

TABLEAU I.

	Époxyde *trans*.	Époxyde *cis*.
J_{AB} (c/s)	2	4
δ_{AB} (c/s)	7,9	8,8
J_{AX} (c/s)	5,4	5,6
J_{BY} (c/s)	4,8	5,8

Remarque. — Un essai de découplage de spin, en vue de déterminer, sans effectuer l'analyse précédente, les paramètres J_{AB} et δ_{AB}, a été effectué sans succès.

Il fallait, en effet, découpler *totalement* les protons X et Y du spectre AB et la technique utilisée [(8), (9)] ne permet pas d'introduire un champ de radiofréquence suffisamment large pour cela. Les courbes correspondant à des découplages partiels sont très difficiles à interpréter.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) D. GAGNAIRE et Mme M. LECLERCQ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 721.
(2) H. J. LUCAS, M. J. SCHATTER et R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 22.
(3) H. VAN RISSEGHEM, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1661.
(4) C. WILSON et A. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2396.
(5) F. MORTIMER, *J. Mol. Spect.*, 5, 1960, p. 199.
(6) C. A. REILLY et J. D. SWALLEN, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1378; 34, 1961, p. 980.
(7) J. I. MUSHER, *Molecular Physics*, 4, 1961, p. 311.
(8) R. FREEMAN et D. H. WHIFFEN, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 794.
(9) D. GAGNAIRE, A. ROUSSEAU et P. SERVOZ-GAVIN, *J. Chim. Phys.*, 1964 (à paraître).

(Laboratoire de Chimie organique physique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la variété jaune du nitrure de calcium.* Note (*) de MM. **Yves Laurent**, **Jean David** et **Jean Lang**, transmise par M. Paul Pascal.

La variété jaune, orthorhombique, γ-Ca_3N_2, a été isolée et caractérisée par son spectre de rayons X. On l'obtient à des températures supérieures à 1050°C. La transformation de cette variété en nitrure cubique est très facile mais l'inverse ne semble pas possible.

L'action de l'azote ou de l'ammoniac sur le calcium donne lieu, à des températures variant avec l'origine de l'échantillon, à la formation de nitrure de calcium Ca_3N_2 [(1) à (4)]. La vitesse de cette réaction, au moins pour des échantillons massifs, semble très lente au-dessous de 600°C d'après des travaux récents (9).

Le nitrure obtenu présente, selon son mode de préparation, des colorations et des structures différentes correspondant à l'existence de trois variétés allotropiques que nous désignons par α, β et γ, et dont les deux premières étaient bien connues jusqu'alors :

— la variété noire, préparée en dessous de 350°C, dont la structure est pseudohexagonale [(5), (6)] et la densité voisine de 2,67; nous la désignerons par α;

— la variété brune obtenue couramment aux températures inférieures à 1050°C que nous appellerons β; sa structure est cubique anti-Mn_2O_3 (8) et sa densité est 2,64;

— une troisième variété, jaune, indiquée par Moissan [(1), (2)] qui lui attribue une densité de 2,63, mais qui ne semble pas l'avoir considérée comme une variété allotropique.

Divers autres auteurs [(3), (4), (7)] ont par la suite signalé ce nitrure sans rien ajouter au travail de Moissan. Seuls, Franck et coll. (6) signalent qu'il a été obtenu à l'état sublimé.

Nous avons, à propos de l'étude des réactions du nitrure de calcium, repris cette question.

Dans certaines conditions de nitruration qui sont précisées plus loin, nous avons isolé un produit jaune dont l'hydrolyse immédiate donne un dégagement d'ammoniac et laisse un résidu de chaux. L'analyse de ce corps donne les résultats suivants :

	Calculé (%).	Trouvé (%).
Ca..............	81,08	80 ± 2
N...............	18,92	19,2 ± 1

Il s'agit bien de Ca_3N_2, la relative imprécision des dosages provenant de la petitesse des prises d'essai.

Le spectre de poudre Debye-Scherrer, obtenu avec la raie $K\alpha$ du cuivre sur un échantillon placé dans un capillaire en verre de Lindemann, est caractéristique et original (tableau I).

TABLEAU I.

Spectre de diffraction de γ-Ca_3N_2 ($K\alpha$ du Cu).

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
8,92	65	2,57	30	1,71	25
6,93	15	2,49	70	1,67	12
6,00	15	2,44	30	1,63	20
3,33	25	2,27	70	1,57	25
3,07	30	2,01	12	1,51	15
2,97	15	1,98	10	1,48	20
2,87	35	1,86	30	1,45	30
2,78	100	1,78	25	1,43	25
2,70	20	1,73	30	1,40	20

Il s'agit de la troisième variété allotropique du nitrure de calcium que nous désignons par γ. Celle-ci est orthorhombique et sa structure complète est en cours d'établissement.

On obtient γ-Ca_3N_2 par nitruration du calcium aux températures supérieures à 1050°C, suivie d'un refroidissement brusque.

Nous avons utilisé du calcium distillé sous vide secondaire (99,99 % de pureté) et de l'azote R qui contient 20.10^{-6} de O_2 et 12.10^{-6} de H_2O. La nitruration est effectuée dans des nacelles en alumine frittée, les autres matériaux donnant des produits secondaires à ces températures : le fer et l'acier donnent de la cyanamide calcique ([10]), la silice et le pythagoras, des silicates de calcium.

En opérant à 1100-1150°C, on observe dans la nacelle des touffes d'aiguilles jaunes très fines, dont les dimensions croissent très lentement avec la durée de l'expérience.

Ces aiguilles se situent toujours dans la partie la plus froide de la nacelle et très souvent sur la partie supérieure d'une masse brun violet qui, par dosage chimique et contrôle radiocristallographique, se révèle être du nitrure de calcium cubique.

Comme pour les nitrures α et β ([3]), le passage d'une variété à l'autre n'est possible, pour les nitrures γ et β, que dans un seul sens; β-Ca_3N_2 est la phase stable.

γ-Ca_3N_2, chauffé à 900°C, se transforme rapidement en β; les aiguilles conservent leur forme originelle, mais l'analyse radiocristallographique ne décèle que le nitrure cubique. Inversement, le chauffage de ce dernier, sous vide ou en atmosphère d'azote, à des températures supérieures à 1050°C, ne nous a jamais fourni la variété orthorhombique.

Il semble que celle-ci ne puisse être obtenue que par condensation d'une phase vapeur initialement portée à température supérieure à 1050°C;

en effet, la sublimation du nitrure cubique à des températures atteignant au plus 1000°C ne donne pas le nitrure γ.

L'entraînement par un courant d'azote de vapeurs de calcium chauffées à 1200-1300°C fournit par condensation brusque une poudre jaune très fine, dont la densité apparente est très faible. Très réactive, cette substance par léger chauffage, est capable de s'oxyder à l'air avec incandescence.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 497.
(2) MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.*, 18, n° 7, 1899, p. 318.
(3) DUTOIT et SCHNORF, *Comptes rendus*, 187, 1929, p. 300.
(4) ANTROPOFF et FALK, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 187, 1930, p. 405.
(5) HARTMANN et FROHLICH, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 218, 1934, p. 190.
(6) FRANCK, BREDIG et HOFFMANN, *Naturwiss.*, 21, 1933, p. 330.
(7) JUZA, *Die Chemie*, 58, 1945, p. 25.
(8) STACKELBERG et PAULUS, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1933, p. 305.
(9) CHANDRASEKARAIAH et MARGRAVE, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 1008.
(10) PERRET et RIETHMANN, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1378.

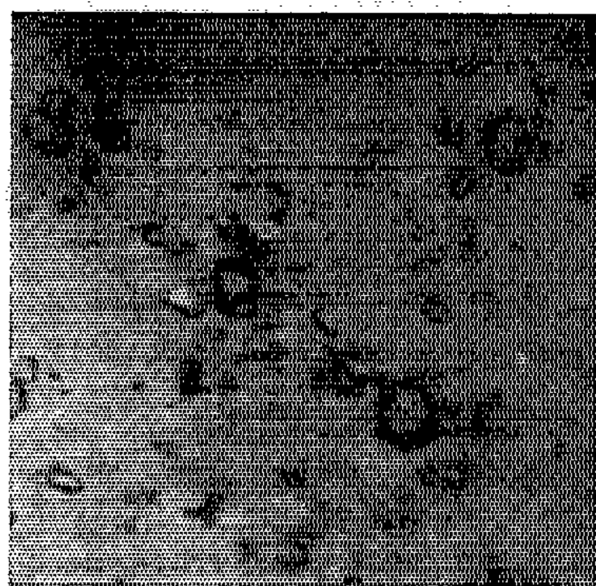
(Laboratoire de Chimie minérale C de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau sel d'ammonium : le perorthoniobate* $(NH_4)_3NbO_8$; *étude cristallographique et infrarouge.* Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais** et **Raymond Rohmer**, transmise par M. Georges Champetier.

Le perorthoniobate d'ammonium $(NH_4)_3NbO_8$ a été isolé. Il cristallise dans le système quadratique ($a = 7{,}00$ Å ; $c = 8{,}56$ Å). Le nombre de motifs par maille est $z = 2$. Plusieurs bandes d'absorption ont été attribuées dans l'infrarouge à l'ion NbO_8^{3-} dans le cristal.

Nous avions préparé, pour la première fois, deux métaniobates d'ammonium [1]. *A priori*, il n'était pas impossible de préparer à partir de ces niobates des composés contenant des ponts oxygène-oxygène comme C. Balke et E. Smith [2] l'avaient déjà fait pour différents niobates alcalins.

Nous ajoutons, à 0°, de l'eau oxygénée à 3 % à une solution (à environ 10 % de Nb_2O_5) de niobate d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque. L'addition d'alcool facilite la précipitation du sel $(NH_4)_3NbO_8$. Les cristaux se présentent au microscope sous forme de prismes tronqués aux huit sommets comme le montre la reproduction de la photographie.



Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

$(NH_4)_3NbO_8$.

	Calculé %.	Trouvé %.
Nb_2O_5	48,34	48,54
$(NH_4)_2O$	28,37	28,39
O_{actif}	23,28	22,86

Les dosages de l'oxygène actif par libération d'iode d'un iodure sont difficiles à effectuer car la mise en solution se fait toujours avec effervescence et perte d'oxygène, même en dissolvant à froid. Le sel est peu stable. Il explose vers 80° par suite de l'action de l'anion oxydant sur le

cation réducteur. Pour doser l'oxyde de niobium, nous avons chauffé au préalable, à 40°C pour éliminer la plus grande partie de l'ammoniac et de l'oxygène, puis nous avons calciné à 800°C. L'ammonium est dosé par la méthode de Kjeldahl.

Étude radiocristallographique. — Elle a été entreprise à l'aide de la méthode des poudres avec une chambre de Wolff associée à un monochromateur courbe ($\lambda_{\text{Cu K}_\alpha} = 1{,}5418$ Å). Le cliché de diffraction des rayons X est très voisin de celui du perchromate de potassium K_3CrO_8 et du perniobate de potassium K_3NbO_8 dont J. Böhm [3] avait reconnu l'isomorphisme. Cette analogie de spectre confirme la formule proposée. Le sel cristallise dans le système quadratique. L'indexation du cliché est donnée par le tableau II : N étant le numéro d'ordre de la réflexion, d la distance réticulaire, h, k, l les indices de réflexions considérés, I l'intensité appréciée, θ correspond à l'angle de Bragg.

TABLEAU II.

Nos	I.	d.	$\sin^2\theta.10^4$.	$h\ k\ l$
1	TF	5,42	202,2	1 0 1
2	TF	4,97	240,2	1 1 0
3	M	4,27	324,8	0 0 2
4	M	3,50	483,1	2 0 0
5	TF	3,24	565,9	1 1 2
6	F	2,94	685,9	2 1 1
7	f	2,69	853,1	1 0 3
8	F	2,47	966,5	2 2 0
9	tf	2,21	1 208	3 1 0
10	M	2,14	1 295	0 0 4
11	M	2,10	1 336	2 1 3
12	F	1,96	1 535	3 1 2
13	F	1,89	1 647	3 2 1
14	M	1,82	1 781	2 0 4
15	f	1,75	1 921	4 0 0
16	f	1,66	2 131	4 1 1
17	M	1,61	2 266	2 2 4
18	f	1,60	2 294	3 2 3
19	f	1,56	2 412	4 2 0
20	M	1,53	2 507	3 3 2
21	f	1,46	2 746	4 2 2
22	M	1,45	2 795	4 1 3
23	M	1,38	3 113	3 0 5
24	tf	1,35	3 224	4 0 4
25	tf	1,30	3 479	3 3 4

Les paramètres ont été affinés à l'aide d'une méthode de moindres carrés sur une calculatrice électronique Bull Γ ET. Les paramètres sont :

$$a = 7{,}00 \text{ Å} \pm 0{,}02, \qquad c = 8{,}56 \text{ Å} \pm 0{,}02.$$

La densité du perorthoniobate est $d_{exp} = 2{,}19 \pm 0{,}01$. La densité théorique est 2,17 pour deux groupements par maille.

Les conditions pour h, k, l sont :

$$
\begin{array}{lll}
h+k+l=2n, & & \\
h+l=2n, & \text{si} & h=0, \\
l=2n, & \text{si} & h=k, \\
k=2n, & \text{si} & k+l=0.
\end{array}
$$

Les différents groupes spatiaux compatibles avec les extinctions systématiques sont : $I\,42(D_4^9)$, $I\,4/m\,mm(D_{4h}^{17})$, $I\,4\,mm(C_{4v}^9)$, $I\,\bar{4}\,m\,2(D_{2d}^9)$, $I\,\bar{4}2\,m(D_{2d}^{11})$.

Il ne semble pas possible d'étudier la structure de ce sel à l'aide d'un diffractomètre à compteur à cause de son instabilité. Il est assez vraisemblable que, comme pour le perorthoniobate de potassium et le perchromate de potassium ([4]), isotypes, le groupe spatial est $I\,\bar{4}2\,m(D_{2d}^{11})$, c'est-à-dire que le niobium serait entouré de quatre ponts oxygène-oxygène formant un tétraèdre. Le niobium serait au centre et aux quatre sommets de la maille. Les ions NH_4^+ formeraient un tétrahéxaèdre.

Spectrographie infrarouge. — Les spectres infrarouges ont été effectués dans le nujol et l'hexachlorobutadiène à l'aide d'un Beckmann I. R. 9 (2,5 à 25 μ). Pour un ion tétraédrique comme NbO_8^{3-}, on s'attend à deux bandes du type F_2 (triplement dégénéré). Dans le groupe fini D_{2d} isomorphe du groupe spatial, les fréquences de vibration triplement dégénérées de l'ion tétraédrique du type F_2 sont décomposées chacune en deux bandes du type B_2 antisymétrique et du type E doublement dégénéré, toutes actives dans l'infrarouge. Il faut ajouter une bande due à la liaison oxygène-oxygène, qui ne peut être que très faible, à cause du champ cristallin. Il est difficile de différencier les bandes, une étude complémentaire du dichroïsme serait nécessaire. Les bandes de l'ion ammonium observées, en tenant compte des cessations des dégénérescences dues au cristal et de l'activité des bandes normalement interdites dans l'ion isolé, sont : 1375, 1400, 1425, 1680, 1710, 2820, 3030 et 3170 cm^{-1}. Les bandes d'absorption relatives à l'ion NbO_8^{3-} dans le cristal sont soustraites de celles de l'ion ammonium. Ce sont des bandes très faibles à 2090, 1820 et 860 cm^{-1}, des bandes fines et fortes à 815 et 450 cm^{-1}, une bande dédoublée importante à 540-575 cm^{-1}.

En résumé, nous avons isolé le perniobate d'ammonium $(NH_4)_3NbO_8$ et déterminé sa symétrie, le nombre de motifs par maille ainsi que son spectre infra-rouge entre 2,5 et 25 μ qui a pu être analysé en partie.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) J. E. GUERCHAIS et R. ROHMER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 394.
([2]) C. BALKE et E. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1637.
([3]) J. BÖHM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 149, 1925, p. 217.
([4]) I. WILSON, *Ark. Kemi.*, 15 B, 1941, p. 5.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution thermique des sulfures de vanadium dans l'oxygène.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Avant leur oxydation totale en hémipentoxyde, les phases sulfurées V_2S_3, V_4S_5 et VS fixent de l'oxygène, sans modification de la structure initiale pour donner des composés d'insertion d'un type nouveau où la somme des atomes d'oxygène et de soufre, rapportée à un atome de vanadium, est voisine de 1,25, 1,5 ou 2.

L'oxydation de tous les sulfures de vanadium conduit à l'hémipentoxyde V_2O_5, mais aucune étude n'a été entreprise pour expliquer le processus d'une telle transformation. L'analyse thermopondérale, sous oxygène sec, complétée par les analyses chimiques et radiocristallographiques, renseigne sur le mécanisme de l'oxydation. La préparation des divers sulfures étudiés a fait l'objet de travaux récents [(1), (2), (3)].

Évolution de VS_4 *dans l'oxygène.* — La figure 1 représente la courbe thermopondérale pour un programme de chauffe de 60°/h. A 165°C, le tétrasulfure est décomposé avec élimination de soufre dont une partie

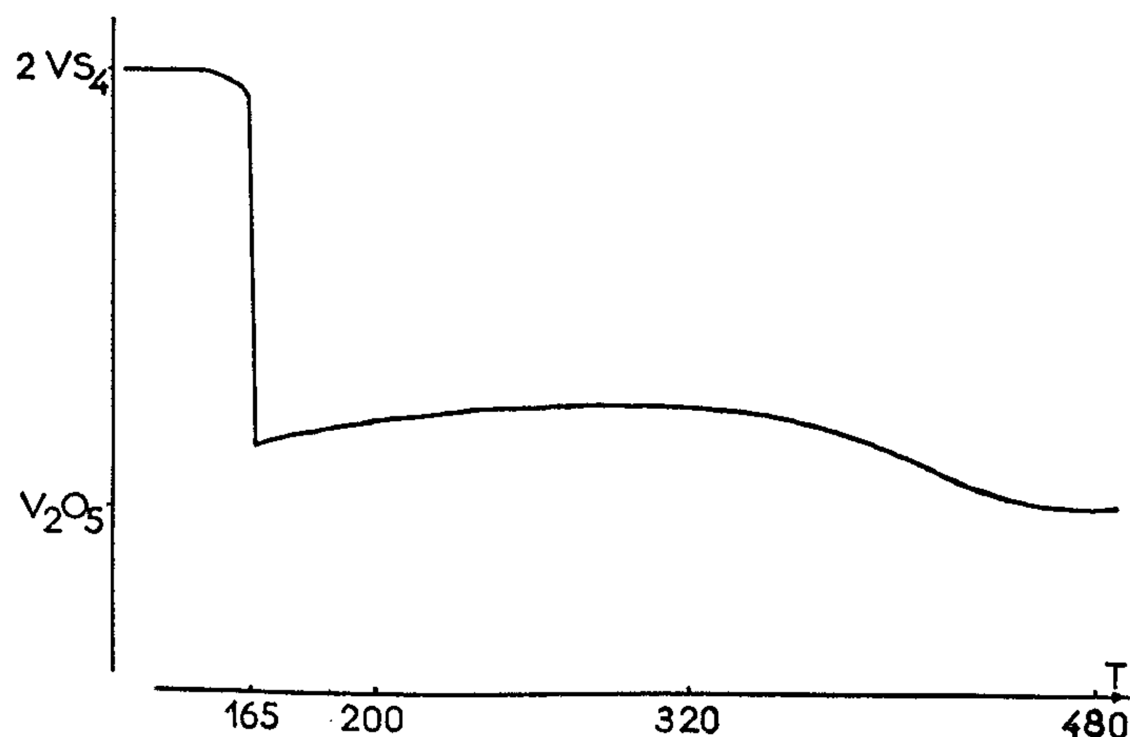


Fig. 1.

brûle en donnant SO_2. L'examen cristallographique montre que le résidu bleu noir obtenu est le dioxyde de vanadium V_2O_4, mais, la réaction n'est pas quantitative, car, en présence d'oxygène, le gaz sulfureux formé réagit partiellement sur cet oxyde pour donner du sulfate de vanadyle :



$$V_2O_4 + O_2 + 2SO_2 \rightarrow 2VOSO_4.$$

De 165 à 330°C, V_2O_4 s'oxyde en hémipentoxyde, puis à partir de 360°C, le sulfate de vanadyle se décompose également à son tour en V_2O_5. La formation du sulfate de vanadyle est attribuable à la grande réactivité du dioxyde intermédiaire, car cette réaction ne se fait pas avec un dioxyde préparé par réduction de V_2O_5.

Oxydation des sulfures V_2S_3, V_4S_5 *et* VS. — Les courbes thermogravimétriques d'oxydation, sous oxygène sec, de ces trois sulfures pour des programmes de chauffage à 60°/h sont représentées sur la figure 2. Comme pour VS_4, une dégradation brutale avec perte de soufre conduit à un mélange de $VOSO_4$ et d'oxydes : V_2O_4 pour V_2S_3 et V_4S_5, V_2O_4 et V_2O_3 pour VS. L'oxygène transforme d'abord ces oxydes dès 350°, puis le sulfate de vanadyle, en hémipentoxyde. Avant la dégradation et contrairement au tétrasulfure un gain de poids se manifeste dès 100°C. L'examen cristal-

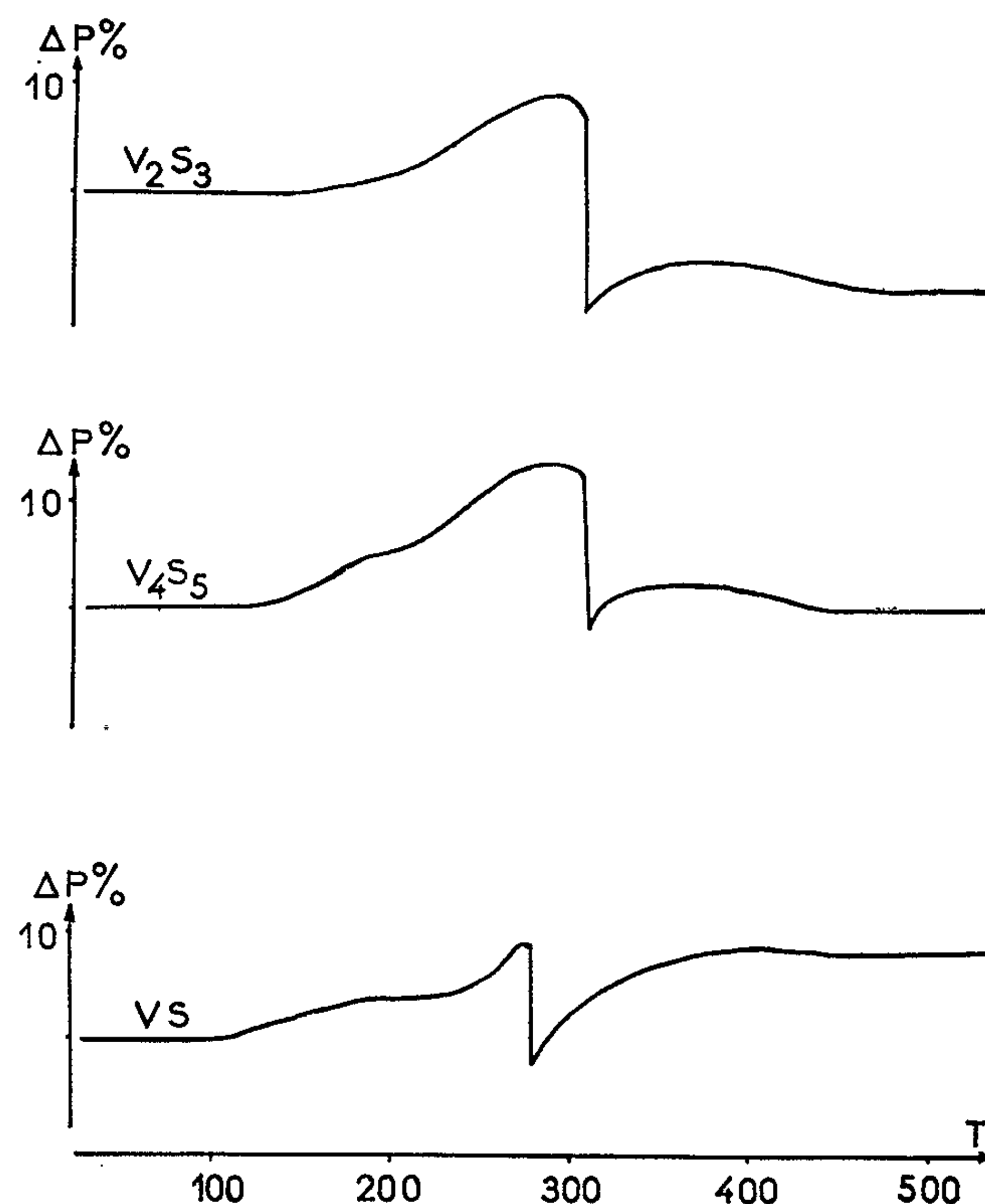


Fig. 2.

lographique n'indique pas de modification dans le spectre de diffraction X du sulfure initial et l'analyse chimique confirme la conservation du vanadium et du soufre de départ : il faut donc admettre une fixation d'oxygène qui s'explique par une insertion dans le réseau du sulfure, sans le modifier.

— Le sesquisulfure présente des écarts à la stœchiométrie et à 300°C le gain d'oxygène est d'autant plus important que la teneur en soufre est plus faible : rapportée à un atome de vanadium, la somme des atomes de soufre et d'oxygène avoisine toujours 2. Les composés d'insertion ainsi obtenus peuvent s'écrire sous la forme $VS_{1,5\pm x}O_{0,5\mp x}$. Les phases très excédentaires en soufre conduisent au composé stœchiométrique vers 130° en libérant du soufre élémentaire. Si les gains d'oxygène sont calculés

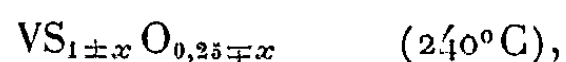
par différence avec la masse du produit de départ, les résultats sont déficitaires, en tenant compte de cette perte mesurée par thermogravimétrie, les gains d'oxygène correspondent à la composition ci-dessus.

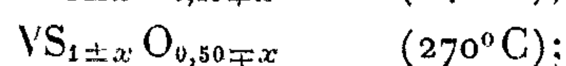
— Pour la phase V_4S_5, la fixation d'oxygène se fait en deux étapes sans modifier la symétrie du sulfure de départ : de 125 à 190°C et, quelle que soit la composition de départ de la phase V_4S_5, la somme des atomes d'oxygène et de soufre avoisine 1,5 pour 1 atome de vanadium $VS_{1,25\pm x}O_{0,25\mp x}$. A 310°C, cette somme tend vers 2 après une nouvelle fixation d'oxygène qui conduit au composé final $VS_{1,25\pm x}O_{0,75\mp x}$. Si à 190°C les écarts entre les résultats expérimentaux et les compositions indiquées sont minimes, à 310°C il semble que la fixation d'oxygène soit d'autant plus difficile que le composé est proche de sa destruction : 1,93 est la valeur maximale trouvée. Ces deux séries de composés semblent indiquer que l'oxygène s'insère dans le réseau du sulfure primitif en des sites de deux espèces différentes.

— Pour la phase VS, la fixation d'oxygène se fait encore en deux stades nettement différenciés sur la courbe thermogravimétrique. Les résultats expérimentaux permettent d'envisager également deux espèces de composés dans lesquels la somme des atomes d'oxygène et de soufre est égale à 1,25 et 1,50 pour les températures respectives de 240 et 270°C.

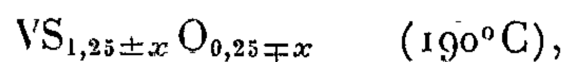
— Selon la phase sulfurée initiale, les produits ainsi formés peuvent être classés dans les cinq groupes suivants, stables aux températures indiquées :

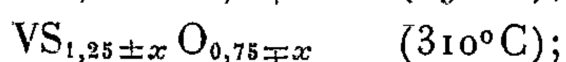
pour $VS_{1\pm x}$:


$VS_{1\pm x}O_{0,25\mp x}$ (240°C),

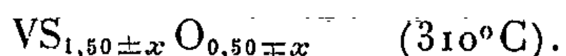

$VS_{1\pm x}O_{0,50\mp x}$ (270°C);

pour $VS_{1,25\pm x}$:

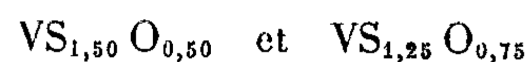

$VS_{1,25\pm x}O_{0,25\mp x}$ (190°C),


$VS_{1,25\pm x}O_{0,75\mp x}$ (310°C);

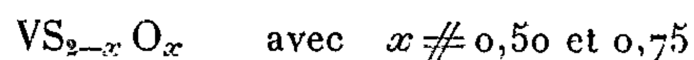
pour $VS_{1,50\pm x}$:


$VS_{1,50\pm x}O_{0,50\mp x}$ (310°C).

Une analogie semble apparaître entre les deux séries de composés :


$VS_{1,50}O_{0,50}$ et $VS_{1,25}O_{0,75}$

ou plus généralement


$VS_{2-x}O_x$ avec $x \neq 0,50$ et $0,75$

et de même entre


$VS_{1,25}O_{0,25}$ et $VSO_{0,50}$

ou


$VS_{1,50-x}O_x$ avec $x \neq 0,25$ et $0,50$

bien que les spectres de diffraction X soient différents.

La mesure de la conductibilité électrique basée sur la technique qui consiste à suivre la résistance d'un film de poudre déposé sur une plaquette

de glucine ([4]) montre qu'à 290°C la résistance s'élève considérablement quand on passe de $VS_{1,50}$ à $VS_{1,50}O_{0,50}$. L'oxygène intervenant par ses deux charges négatives, fixe des charges positives libres dans $VS_{1,50}$. Il semble donc assez logique d'écrire le sesquisulfure de vanadium V_2S_3 sous la forme $VS_{1,50}\square_{0,50}$ où $\square$ figure une cavité susceptible de recevoir des ions $O^{=}$.

La connaissance exacte des structures des sulfures de vanadium permettra sans doute, de préciser ces interprétations. Il faut cependant remarquer que les formules sont écrites en faisant apparaître la somme des atomes de soufre et d'oxygène calculée en considérant un atome de vanadium, mais il est aussi logique d'exprimer les résultats en ramenant à un seul atome de soufre la quantité totale de vanadium et d'oxygène.

Ce phénomène, susceptible d'être étendu aux sulfures non stœchiométriques de certains éléments de transition, confère à ces composés des propriétés électriques intéressantes. De même l'oxygène fixé dans le réseau cristallin est relativement stable et donne à ces nouveaux produits des propriétés remarquables : par exemple, sous vide, V_4S_5 perd du soufre pour donner la phase VS à une température supérieure à 1000°C, tandis que dans les mêmes conditions, le composé $VS_{1,25}O_{0,75}$ par perte de soufre et d'oxygène conduit à un résultat identique à la température de 400°C.

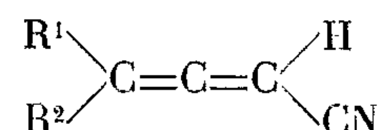
En conclusion, l'étude thermopondérale sous oxygène sec des sulfures de vanadium VS_4, V_2S_3, V_4S_5 et VS a permis d'expliquer le mécanisme de l'oxydation : dans tous les cas il y a dégradation du sulfure avec formation d'oxydes inférieurs et de sulfate de vanadyle, qui évoluent ensuite pour donner vers 500°C l'hémipentoxyde V_2O_5. Dans les cas des trois derniers sulfures une fixation d'oxygène se manifeste à partir de 100° et se poursuit jusqu'à la dégradation. Les produits ainsi obtenus ne sont pas des oxysulfures de vanadium, car la structure du sulfure de départ se conserve. Ce phénomène nouveau peut s'expliquer par une insertion d'oxygène dans le réseau du sulfure, ce qui confère à ces composés des propriétés chimiques et électriques remarquables.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3602.
([2]) J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 6437.
([3]) J. Tudo, *Thèse docteur ès sciences*, Lille, 1964.
([4]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3589.

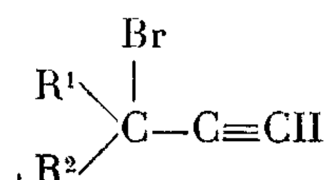
(Laboratoire de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et dimérisation des cyano-1 diènes-1.2 (cyanoallènes)*

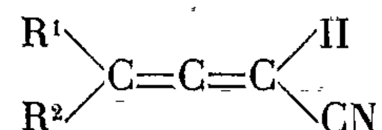


Note (*) de MM. **Ygor Pasternak** et **Gilbert Peiffer**, présentée par M. Marcel Delépine.

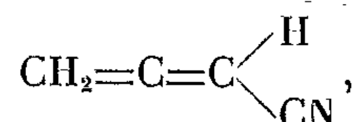
L'acide cyanhydrique réagit sur les bromures α-acétyléniques vrais



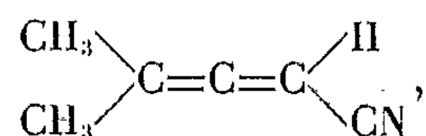
en présence de bromure cuivreux et conduit entre autres produits à la formation de nitriles alléniques de formule



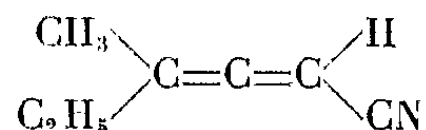
et de dimères cyclobutaniques. La préparation et les propriétés physiques du cyano-1 propadiène-1.2 :



du cyano-1 méthyl-3 butadiène-1.2 :



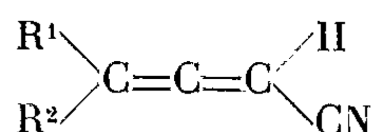
et du cyano-1 méthyl-3 pentadiène-1.2 :



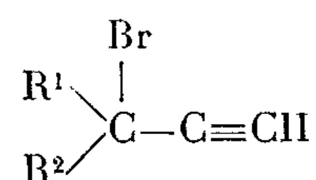
ainsi que de certains dimères cyclobutaniques sont décrits.

Les difficultés rencontrées dans la préparation des acides alléniques par carbonatation des organomagnésiens [(1), (2)] nous ont amenés à préparer les nitriles correspondants.

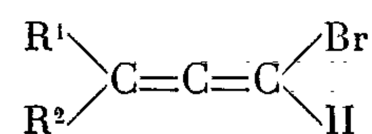
Pour atteindre les nitriles alléniques de formule



nous sommes partis des bromures α-acétyléniques vrais



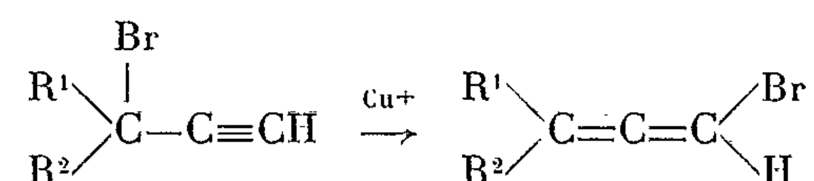
l'expérience nous ayant montré que les bromo-1 diène-1.2 :



ne donnaient pas les résultats normalement attendus.

Deux méthodes [(3), (4)] parmi d'autres couramment utilisées pour la préparation des nitriles, nous ont donné des résultats positifs.

Avec la première (3) qui consiste à faire réagir le cyanure cuivreux sur le bromure dans le benzène anhydre, on observe à peu près unique le réarrangement



et la formation de nitrile est minime.

Cette dernière méthode reste néanmoins un nouveau moyen commode de préparation de bromo-1 diène-1.2.

Le deuxième procédé, le seul pratiquement rentable est celui qui est décrit par Kurtz (4) et qui lui a permis de préparer le seul cyanoallène connu, le cyano-1 propadiène-1.2. L'agent de cyanuration dans ce cas est l'acide cyanhydrique.

Les mécanismes de la réaction sont à la fois complexes et multiples. Ainsi on observe la formation de carbures enynes (10 à 20 %), d'alcool α-acétylénique vrai en quantité appréciable et en quantité moindre de bromo-1 diène-1.2.

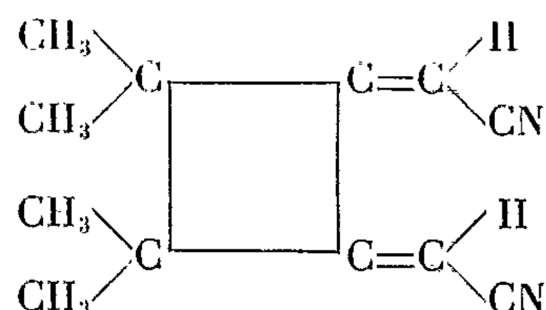
Cependant, parmi les produits formés, les cyano-1 diène-1.2 et leurs dimères sont prépondérants (Rdt 50 %) tandis que les nitriles α-acétyléniques vrais, normalement attendus et contrairement aux résultats par Wotiz (5) sont totalement absents.

Les cyano-1 diène-1.2 ont été facilement caractérisés par leurs constantes physiques et leurs spectres infrarouges, notamment par les bandes d'absorption à 2 225 cm^{-1} pour le groupement nitrile et à 1980 cm^{-1} et vers 780 cm^{-1} pour le groupement allényle.

Tout aussi intéressante est la formation, en quantité sensiblement égale aux monomères, de dimères cyclobutaniques, composés qui n'ont jamais été signalés auparavant.

Ces derniers ont pu être identifiés rapidement par analogie, grâce à M. Bertrand (6) et à ses collaborateurs (7) qui ont étudié la dimérisation de nombreux composés alléniques.

Généralement on obtient un mélange d'isomères et nous n'avons pu isoler à l'état pur que le di-(cyanométhylène)-1.2 tétraméthyl-3.3.4.4 cyclobutane :



C'est un produit bien cristallisé. Sur son spectre de résonance magnétique nucléaire on observe un glissement des protons éthyléniques à $5{,}0.10^{-6}$, alors que les protons non éthyléniques ont un glissement à $3{,}35.10^{-6}$.

Le spectre ultraviolet présente une absorption nette à 285 mμ et sur le spectre infrarouge on observe un doublet à 2 230 cm^{-1} et un autre dans la région de 1650 cm^{-1}.

La dimérisation de certains composés alléniques a également été étudié par Blomquist et Verdol [8] et par Jacobs et Petty [9].

Étude expérimentale. — Dans un ballon de 3 l muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et de deux ampoules à brome, on met 1 l d'une solution saturée de NaCl, 10 g de CuBr, 1 g de Cu en poudre, 25 ml de HCl concentré. Pendant toute la durée de l'opération la température doit être maintenue entre 60 et 65°C.

On verse en 4 h 1 mole de bromure acétylénique en même temps qu'une solution aqueuse de CNK à 30 %. On est guidé, pour l'addition de cyanure, par le contrôle à la touche du pH qui doit être maintenu entre 3 et 4. Après refroidissement on décante la couche organique, on sèche, on distille.

Nous avons pu ainsi obtenir :

— le cyano-1 méthyl-3 butadiène-1.2 (C_6H_7N); $É_3$ 27°C; n_D^{24} 1,4712; d_4^{24} 0,885; R. M., calculé 28,79; trouvé 29,98; N calculé 15,08 %; trouvé 14,28 %;

— le cyano-1 méthyl-3 pentadiène-1.2 (C_7H_9N); $É_3$ 43°C; n_D^{23} 1,4695; d_4^{23} 0,853; R. M., calculé 33,42; trouvé 34,80; N calculé 13,08 %; trouvé 12,58 %.

Une mention spéciale doit être réservée pour les nitriles obtenus à partir du bromure de propargyle.

Il se forme deux produits :

— le cyano-1 propyne-1 (C_4H_3N); $É_{35}$ 28°C; n_D^{24} 1,4335; d_4^{24} 0,867; R. M., calculé 18,41; trouvé 19,6; N calculé 21 %; trouvé 20,8 %;

— le cyano-1 propadiène-1.2 (C_4H_3N); $É_{16}$ 26°C; n_D^{24} 1,4615; d_4^{24} 0,875; R. M. calculé 19,51; trouvé 20,4; N calculé 21 %; trouvé 20,75 %.

Les constantes données par la littérature ([4]) ne sont pas en accord avec les nôtres. Il s'agit vraisemblablement du mélange des deux nitriles que nous avons isolés.

Enfin, parmi les isomères cyclobutaniques nous avons isolé à l'état pur le di-(cyanométhylène-1.2 tétraméthyl-3.3.4.4 cyclobutane ($C_{12}H_{14}N_2$). F 73,5°C; N calculé, 15,05 %; trouvé, 14,3 %.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

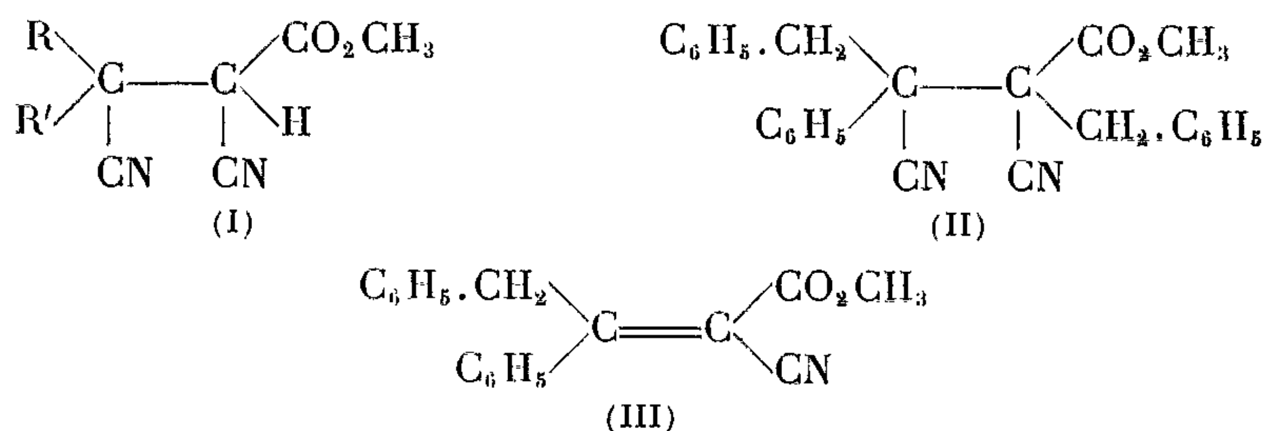
([1]) M. GAUDEMAR, *Thèses*, Paris, 1956.
([2]) Y. PASTERNAK, *Thèses*, Marseille, 1964.
([3]) E. RIETZ, *Org. Synth.*, 24, 1944, p. 97.
([4]) P. KURTZ, *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 11307.
([5]) J. H. WOTIZ et E. S. HUDAK, *J. Org. Chem.*, 109, 1956, p. 1580.
([6]) M. BERTRAND, Communication personnelle.
([7]) H. REGGIO, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, juin 1964.
([8]) A. T. BLOMQUIST et J. A. VERDOL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 109-112.
([9]) T. L. JACOBS et W. L. PETTY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1360.

(*École de Chimie de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et l'hydrolyse de l'un des benzyl-2 dicyano-2.3 diphényl-3.4 butanoate de méthyle diastéréoisomères.* Note (*) de M. **Georges Morel**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action directe du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé du dicyano-2.3 diphényl-3.4 butanoate de méthyle (I) conduit principalement au diphényl-3.4 cyano-2 benzyl-2 butène-3 oate de méthyle, à côté d'une faible quantité de benzyl-2 dicyano-2.3 diphényl-3.4 butanoate de méthyle (II) attendu. Ce comportement particulier de l'ester (I) provient de la décyanuration de son dérivé sodé. Une modification de la méthode d'alcoylation est proposée pour améliorer le rendement en ester (II) dont un seul diastéréoisomère est obtenu.

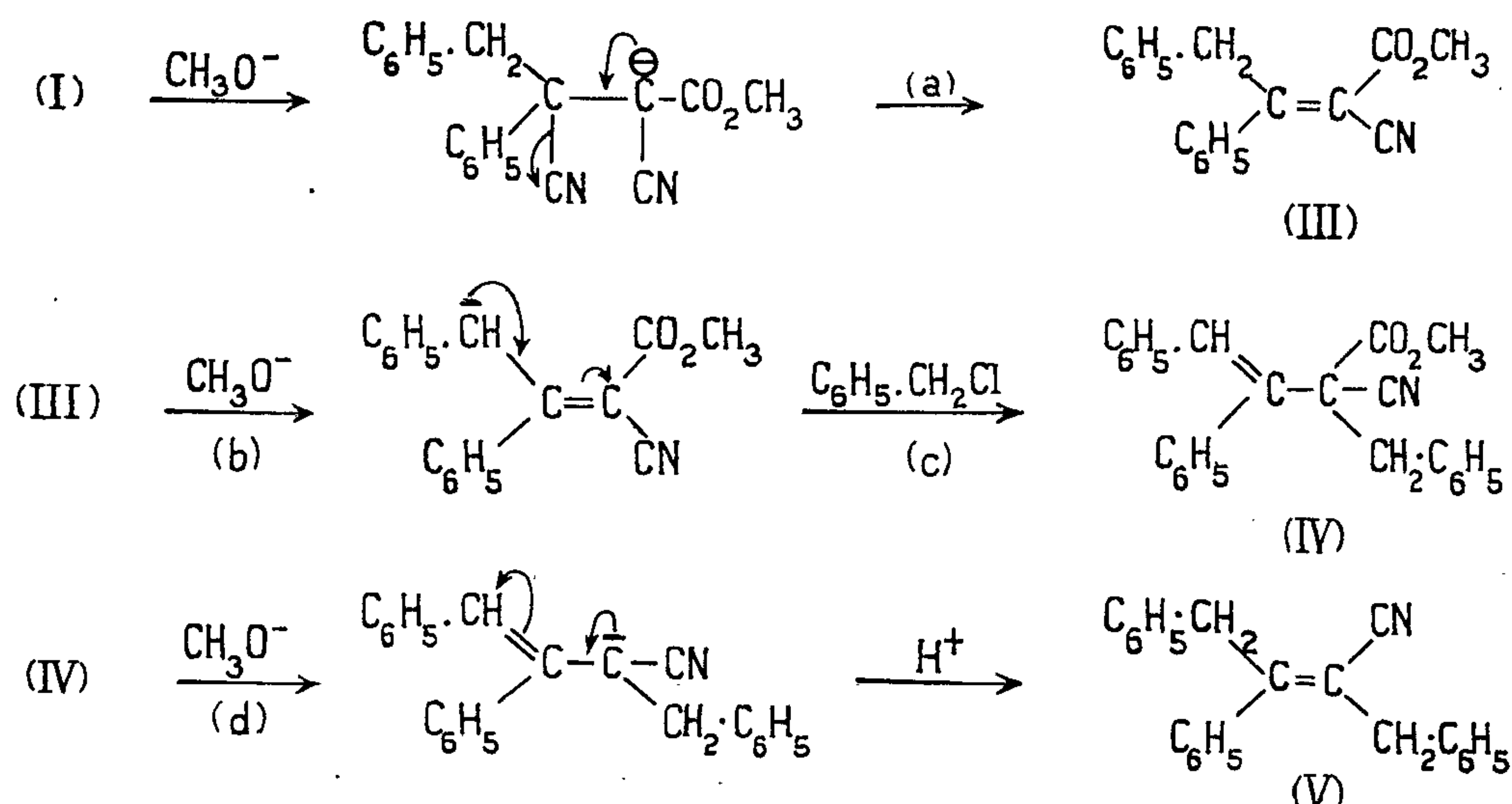
Dans le cadre d'une étude sur l'alcoylation des α, β-dicyanopropanoates de méthyle β, β-disubstitués (I), nous avons étudié les conditions de préparation du dicyano-2.3 benzyl-2 diphényl-3.4 butanoate de méthyle (II).



Le cyano-2, diphényl-3.4 butène-2 oate de méthyle (III) est préparé suivant la méthode de Cope ([1]) et se présente sous forme d'une huile très visqueuse $É_3$ 195-200°C ([2]). Le passage au composé (II) peut s'effectuer selon la méthode déjà indiquée pour des esters du même type ([3]). Elle consiste, dans une première phase, à additionner l'acide cyanhydrique sur l'ester éthylénique (III). Cette addition se fait très facilement à froid, en milieu hydro-alcoolique et conduit au diphényl-3.4 dicyano-2.3 butanoate de méthyle (I, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_6H_5$, F 114°).

La mobilité de l'hydrogène fixé sur le carbone α rend la sodation de ce dernier composé particulièrement aisée et l'action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé permet d'obtenir l'ester (II) cherché, $C_{26}H_{22}N_2O_2$, F 204°, Rdt 16 %. Un seul des deux esters diastéréoisomères prévisibles est obtenu, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle l'alcoylation des composés (I) est stéréospécifique lorsque les encombrements stériques des substituants R et R' sont très différents ([3]). Cependant, à côté de l'ester (II), les principaux produits de la réaction sont le diphényl-3.4, cyano-2, benzyl-2, butène-2 oate de méthyle (IV), $C_{25}H_{21}NO_2$, F 116°, et le benzyl-2 diphényl-3.4 butène-2 nitrile (V), $C_{23}H_{19}N$, F 76°. La formation du composé (IV) peut s'interpréter par une décyanuration rapide de l'ion organique intermédiairement formé (réaction *a*), suivie du départ d'un proton sous l'influence des ions CH_3O^- (*b*) et d'une

migration de la double liaison (*c*). L'obtention du composé (V) est due à la perte de $CO_3(CH_3)_2$ accompagnée d'une nouvelle migration de la double liaison, lors du chauffage de (IV) en présence d'ions CH_3O^- (*d*).



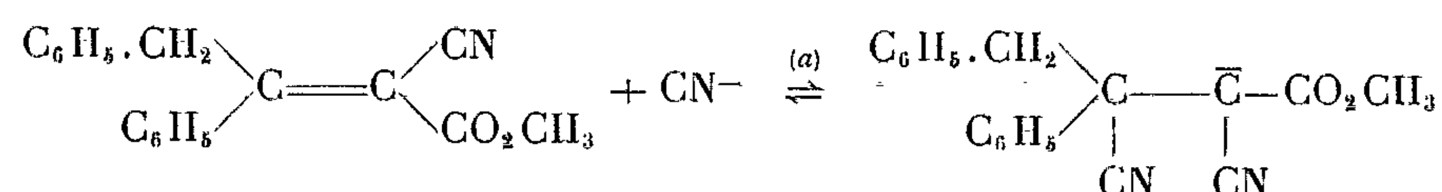
L'alcoylation de certains esters α-éthyléniques a déjà été étudiée par Kon ([4]) et Desai ([5]). Nous avons vérifié que l'alcoylation de l'ester α-éthylénique (III), en présence d'ions CH_3O^-, conduit normalement aux composés (IV) et (V), ce qui met bien en évidence la décyanuration préalable à l'alcoylation (*a*). D'autre part, traité par CH_3ONa, l'ester (II) reste inaltéré et ne perd pas HCN pour donner l'ester (IV).

L'étude physicochimique des composés (IV) et (V) confirme les structures proposées. Ainsi la spectrographie infrarouge indique la présence d'un groupement nitrile conjugué pour le composé (V), cette conjugaison ne se retrouvant plus dans le cas du composé (IV). De même, les valeurs trouvées en polarographie, pour les potentiels de demi-vague (à un électron) et les coefficients d'extinction molaire en spectrographie ultraviolette sont en accord avec les deux positions différentes de la double liaison (tableau I).

TABLEAU I.

	Composés.		
	(IV).	(V).	(II).
Spectres infrarouges (nujol) :			
ν (C=O) (cm^{-1}) (forte).........	1 742	–	1 742
ν (C≡N) (cm^{-1}) (faible).........	2 228	2 200	2 235
Spectres ultraviolets (éthanol) :			
ε_m.............................	18 200	11 900	–
λ_{max} (mμ)......................	258	237	–
Polarographie (diméthylformamide) :			
$E_{\frac{1}{2}}$ (VHg)......................	1,77	1,61	–

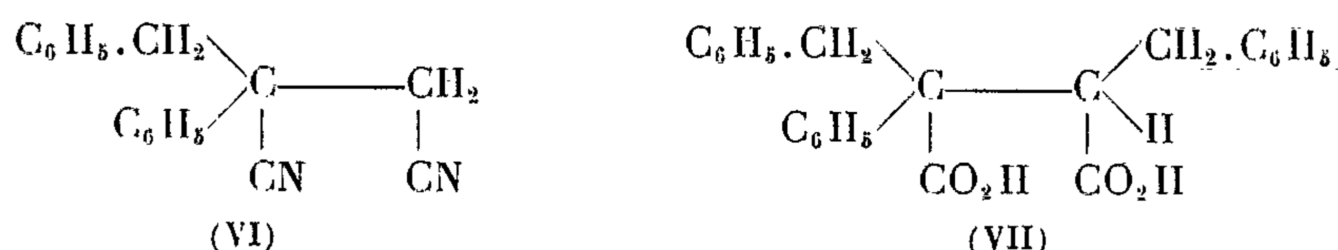
Afin d'améliorer le rendement en ester (II), nous avons opéré l'alcoylation en présence d'un gros excès de cyanure de potassium qui déplace l'équilibre (*a*) vers l'ion dinitrile ester.



Cette seconde méthode, dans laquelle le composé (I) n'est pas isolé, conduit, à côté du dinitrile ester (II), Rdt 50 %, au dinitrile α-phényl α-benzylsuccinique (VI), F 101° ([2]).

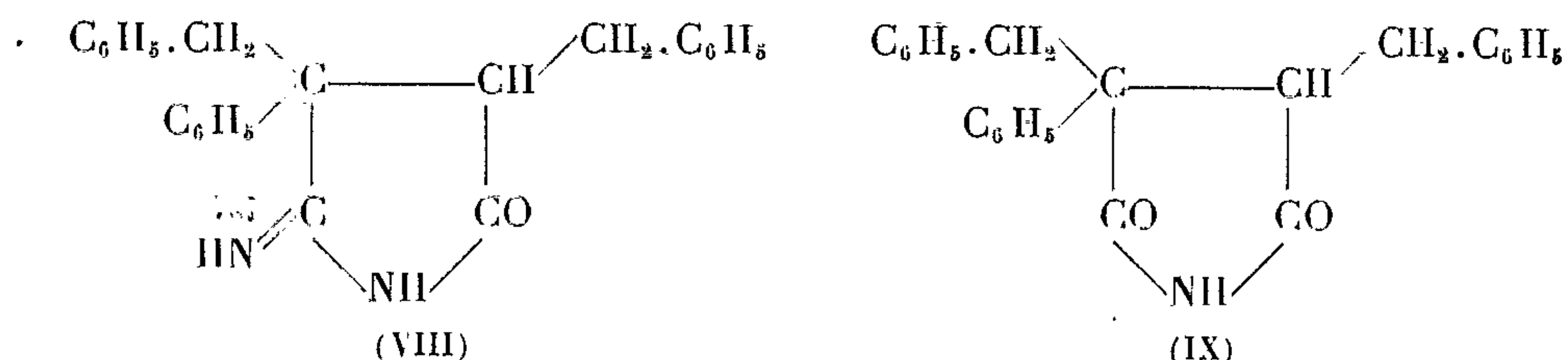
L'hydrolyse du dicyano-2.3 benzyl-2 diphényl-3.4 butanoate de méthyle (II) a été réalisée sous différentes conditions :

— Le chauffage à reflux, pendant 5 jours, dans un milieu acide acétique-acide bromhydrique, conduit principalement à l'un des acides succiniques diastéréoisomères correspondants (VII), $C_{24}H_{22}O_4$, F 233° après recristallisation dans un mélange benzène-tétrahydrofuranne.



Les constantes d'ionisation de cet acide ont été mesurées par potentiométrie, à 20° (en solution aqueuse à 4 % d'éthanol) : $pK_1 = 3,48$; $pK_2 = 6,73$; $K_1/K_2 = 1750$.

— Le chauffage à reflux pendant 5 jours, dans un milieu hydroalcoolique de potasse 2 N, conduit principalement à l'imino pyrrolidone correspondante (VIII), $C_{24}H_{22}N_2O$, F 255°, après recristallisation dans le méthanol.



L'hydrolyse basique à chaud conduit aussi à l'imide succinique (IX), $C_{24}H_{21}O_2$, F 139° après recristallisation dans l'acide acétique à 50 %.

L'ester (II) présente donc deux différences essentielles avec les autres α, β-dicyanopropanoates de méthyle α, β, β-trisubstitués déjà étudiés ([3]) : d'une part, lors de sa préparation, l'alcoylation de l'ester disubstitué (I) doit se faire en présence d'un excès d'ions CN^- et, d'autre part, lors de l'hydrolyse alcaline à chaud, on observe une cyclisation en imino-pyrrolidone relativement stable.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453; A. C. COPE, *Ibid.*, 59, 1937, p. 2327.

(2) A. FOUCAUD, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1960.

(3) A. FOUCAUD et G. MOREL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1871.

(4) W. E. HUGH et G. A. R. KON, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 775.

(5) R. D. DESAI et G. S. SAHARIYA, *J. Univ. Bombay*, 1939, p. 239.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les dérivés tétrahalogénés du méthane, cas de* CF_3Br. Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Jean Villieras**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les organomagnésiens RCH_2MgBr réagissent avec CF_3Br en donnant principallment RCH_2Br (I), $RCH=CHBr$ (II) et $RCH=CH—CH_2R$ (III). Les proportions de (II) et (III) varient avec la structure du groupe alcoyle du magnésien.

Nous avons entrepris une étude générale de l'action des magnésiens sur les dérivés tétrahalogénés $X_aCX'_{4-a}$. Nos premiers résultats sont relatifs à CF_3Br.

L'action des métaux, des organolithiens [(1), (2)] et des organomagnésiens (1) sur ces dérivés halogénés donne naissance à des carbènes dihalogénés.

Les organomagnésiens RCH_2MgX réagissent sur CF_3Br, de façon complexe, en donnant des résultats comparables à ceux fournis par CF_2Br_2 (4). Les trois principaux produits isolés ont été en effet :

RCH_2Br	$RCH=CHBr$	$RCH=CH-CH_2R$
(I)	(II)	(III)

Ils résulteraient :

a. de la formation d'un carbène [(1), (2)] :

$$RCH_2MgX + CX_4 \rightarrow RCH_2X + MgX_2 + CX_2;$$

b. de l'action de ce carbène sur l'organométallique, action bien établie pour les organomercuriques (3) :

$$RCH_2MgX + CX_2 \rightarrow RCH_2CX_2MgX \rightarrow MgX_2 + RCH_2CX$$

$$RCH_2CX \rightarrow RCH=CHX$$

$$+ RCH_2MgX \rightarrow MgX_2 + RCH=CH-CH_2R$$

Les rendements les plus favorables ont été obtenus par la technique suivante. Au magnésien, préparé dans l'éther, et refroidi vers — 60° on ajoute lentement CF_3Br. Celui-ci est condensé dans le milieu réactionnel par refroidissement du gaz vers — 80°. Dès l'addition terminée, on décompose le mélange froid par le minimum de HCl au 1/3. Les produits obtenus ont été analysés et caractérisés par spectrographie infrarouge et R. M. N.

Les bromures vinyliques (II), séparés avec quelque difficulté des bromures saturés (I), présentent les bandes caractéristiques de C=C à 1615 cm^{-1} et de C—Br à 695 cm^{-1}.

Les oléfines (III) ont une structure *trans* : bande infrarouge à 970 cm^{-1}. Par oxydation nitrique elles donnent les deux acides attendus.

La chromatographie en phase vapeur du mélange ne révèle que trois pics, correspondant à (I), (II) et (III) quelle que soit la phase stationnaire

utilisée. Si l'existence possible des fluoro-1 oléfines RCH=CHF n'a pu être établie, il semble toutefois prématuré d'en tirer une conclusion quant à la formation préférentielle des carbènes CF_2 et CFBr.

La composition du mélange dépend de la nature du magnésien mis en œuvre. Les magnésiens des *bromures primaires linéaires* donnent, en moyenne, 15 % de bromooléfine (II) et 50 % d'oléfine (III).

Magnésien.	Produit obtenu.	Rdt (%).	n_D^t.	É (°C/mm Hg).
n-C_4H_9MgBr......	n-$C_4H_9CH{=}CH$ n-C_3H_7	52	1,426 /$_{20}$	143/$_{760}$
	n-$C_3H_7CH{=}CHBr$	15	–	–
n-$C_5H_{11}MgBr$......	n-$C_5H_{11}CH{=}CH$—n-C_4H_9	49	1,428 /$_{20}$	81/$_{19}$
	n-$C_4H_9CH{=}CHBr$	15	1,4575/$_{20}$	145/$_{760}$
n-$C_6H_{13}MgBr$......	n-$C_6H_{13}CH{=}CH$—n-C_5H_{11}	47	1,434 /$_{20}$	114/$_{20}$
	n-$C_5H_{11}CH{=}CHBr$	15	–	–
n-$C_7H_{15}MgBr$......	n-$C_7H_{15}CH{=}CH$—n-C_6H_{13}	47	1,440 /$_{20}$	140/$_{20}$
	n-$C_6H_{13}CH{=}CHBr$	15	–	–
n-$C_8H_{17}MgBr$......	n-$C_8H_{17}CH{=}CH$—n-C_7H_{15}	55	1,441 /$_{20}$	164-168/$_{20}$
	n-$C_7H_{15}CH{=}CHBr$	15	1,456 /$_{20}$	96/$_{20}$

L'addition inverse (du magnésien à CF_3Br) n'améliore pas le pourcentage de bromure vinylique mais abaisse le rendement global. Le remplacement de l'éther par le tétrahydrofuranne est également défavorable.

Les magnésiens des *bromures primaires ramifiés* semblent favoriser la formation de bromo-1 alcènes.

Magnésien.	Produit obtenu.	Rdt (%)	n_D^t.	É (°C/mm Hg).
iso-$C_5H_{11}MgBr$....	iso-$C_4H_9CH{=}CHBr$	37	1,4486/$_{20}$	128/$_{760}$
	iso-$C_4H_9CH{=}CH$—iso-C_5H_{11}	35,5	1,426 /$_{20}$	66/$_{20}$
iso-C_4H_9MgBr.....	iso-$C_3H_7CH{=}CHBr$	55	1,4485/$_{20}$	101/$_{760}$
	iso-$C_3H_7CH{=}CH$—iso-C_4H_9	0	–	–

Ceci est encore plus marqué avec les magnésiens des *bromures secondaires.*

Magnésien.	Produit obtenu.	Rdt (%).	n_D^t.	É (°C/mm Hg).
$(CH_3)_2CHMgBr$......	$(CH_3)_2C{=}CHBr$	17	1,4627/$_{20}$	91/$_{760}$
$C_2H_5CH(CH_3)MgBr$........	C_2H_5—$C(CH_3){=}CHBr$	47	1,4612/$_{23}$	118/$_{760}$
n-C_3H_7—$CH(CH_3)MgBr$....	n-C_3H_7—$C(CH_3){=}CHBr$	55	1,4670/$_{24}$	64-65/$_{50}$
(cyclohexyl)—MgBr	(cyclohexylidène)=C(H)(Br)	55	1,5097/$_{20}$	72/$_{20}$
(cyclopentyl)—MgBr	(cyclopentylidène)=CHBr	42	1,5066/$_{23}$	98-100/$_{100}$

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) VOLKER FRANZEN, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1958.

(2) WILLIAM T. MILLER, Jr et DAVID M. WOHLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2089.

(3) JOHN A. LANDGREBE et RONALD D. MATHIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 524.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Nouvelles données sur le minerai de fer d'Hajigak en Afghanistan.* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent**, **Jean Bouladon** et **Jacques de Lavigne Sainte-Suzanne**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Précisions sur la nature du minerai et sur sa liaison avec des dolomies. Découverte d'échantillons analogues à 100 km plus à l'Ouest. Comparaison avec les calcaires hématisés de Djebel-us-Seraj.

Découvert il y a deux ans ([1]), le gisement de minerai de fer du col d'Hajigak est devenu célèbre en Afghanistan. L'étude systématique, l'établissement d'une cartographie détaillée et la préparation de son exploitation sont en cours, sous l'impulsion de M. Saïd Hachem Mirzad, du Ministère des Mines et de l'Industrie. Nous voulons seulement indiquer ici les résultats d'une étude du minerai, postérieure à la Note précitée, et faire état d'observations nouvelles effectuées en 1963 dans ces régions.

Deux échantillons prélevés en 1961 ont fait plus particulièrement l'objet d'un examen en section polie et d'une analyse chimique, aux laboratoires du B.R.G.M. à Paris. L'un est à prédominance d'oligiste, l'autre de magnétite partiellement martitisée. On constate la formation d'un peu de goethite, plus facilement aux dépens de la magnétite que de l'oligiste. La teneur en fer, 67 %, est la même dans les deux échantillons. La teneur en phosphore est remarquablement basse : $P/Fe = 0{,}002$ et $0{,}005$; celle en silice (quelques plages de quartz) est très faible : 1 à 2 %.

Une analyse spectrographique n'a décelé, comme éléments en traces, que du vanadium et du plomb. Il s'agit donc d'un minerai d'excellente qualité.

Au point de vue de l'importance du gisement, nous avions évalué, dès l'abord, les réserves facilement exploitables à plus d'un milliard de tonnes. Un tel chiffre s'est trouvé largement confirmé par les estimations ultérieures.

Nous devons nuancer l'interprétation métallogénique que l'un de nous (A. de L.) avait cru pouvoir donner dans la première annonce qui en était faite ([1]). S'il est exact qu'en plusieurs points la couche d'hématite paraît liée à des bancs de quartzites, il faut remarquer deux choses : 1° Les quartzites intercalés dans la série de Kalou, quoique présentant une patine ferrugineuse superficielle trompeuse, sont toujours très pauvres en fer, au point qu'on ne peut vraiment parler de « quartzites ferrugineux ». 2° Les masses cristallisées observables dans l'hématite sont une dolomie à grains fins; le minerai lui-même est très pauvre en quartz. Il ne s'agit donc pas ici d'un gisement de type « quartzites ferrugineux » classique; nous avions d'ailleurs déjà noté l'absence de quartzites rubannés à hématite. Il existe en fait des bancs originellement dolomitiques ou calcaires, interstratifiés comme les quartzites dans la série de Kalon. Et une partie au moins de la minéralisation se présente en substitution dans ces bancs. Un morceau de dolomie prélevé au sein de l'hématite

montre, par exemple, la concentration de grains de magnétite à l'intérieur d'étroites zones suivant le tracé d'anciennes fractures; ce phénomène s'observe aussi bien à petite échelle en lame mince, qu'en grand sur des blocs.

On peut penser que le dépôt du minerai massif s'est produit au cours de la sédimentation dolomitique, en même temps qu'un léger apport de silice; et une partie de la magnétite a migré, vraisemblablement en cours de diagenèse, dans les dolomies voisines.

La présence d'un intéressant minerai de fer au col d'Hajigak n'est d'ailleurs pas un cas isolé dans ces montagnes. En effet, l'un de nous (J. L.) a découvert en 1963 des blocs d'hématite tout à fait semblables à 100 km plus à l'Ouest. Il s'agit de la localité de Kadalak, à 20 km au Sud de Naïak. Le gisement doit se situer dans des phyllades et quartzites de la série de Kalou, qui contiennent, en outre, par place des indices de malachite. Les échantillons minéralisés de Kadalak sont abondants dans deux torrents, mais n'ont pu être suivis jusqu'au gîte originel qui paraît recouvert en partie par les éboulis d'un grand volcan récent surgissant en ce lieu. Ces échantillons sont essentiellement constitués d'oligiste, avec de la magnétite largement transformée en goethite, du quartz et des traces de pyrite. La minéralisation est manifestement de même type qu'à Hajigak, mais plus siliceuse.

D'autre part, on doit attirer l'attention sur ce qui se passe à 120 km au Nord-Est d'Hajigak, dans les calcaires hématisés de la région de Djebel-us-Seraj, près de Charikar. On a là de gros bancs lenticulaires de calcaire et surtout de dolomie, interstratifiés dans des micaschistes et des phyllades. Tous ces bancs sont ferrugineux à des degrés divers (ankérite avec pyrite éparse) et leur teinte brune générale pourrait faire illusion sur leur teneur en fer, qui demeure très faible. Localement, on peut trouver des zones de fractures riches en goethite, développée aux dépens de l'ankérite et tapissant les anfractuosités. Il est possible qu'on ait ici un écho très affaibli du processus ferrifère développé à Hajigak et à Kadalak.

Ajoutons qu'au Nord de Djebel-us-Seraj, un granite intrusif recoupe et digère des calcaires hématisés, dont on voit des masses flottant dans le granite au flanc des montagnes. Le métamorphisme de contact y développe de belles masses d'ankérite et de calcite recristallisées.

Conclusions. — Le gisement de fer d'Hajigak diffère des gisements siliceux classiques du Précambrien (type « quartzites ferrugineux ») par l'importance relative de la sédimentation dolomitique associée au dépôt du minerai. On note, dans toute une zone de l'Afghanistan central, une tendance à la concentration du fer dans certains horizons calcaires ou dolomitiques. Il s'agit très probablement d'un processus syngénétique et indépendant du métamorphisme général de la série de Kalou.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2556.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la distribution du fer et du magnésium dans les assemblages minéralogiques.* Note (*) de M. **Paul Bartholomé**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Depuis les travaux de Ramberg et De Vore ([1]), qui ont été en cette matière des précurseurs, plusieurs auteurs se sont attachés à déterminer les lois de répartition de fer et du magnésium entre les minéraux d'une même roche. Certains d'entre eux ont proposé des lois empiriques; d'autres ont voulu donner à ces lois une base théorique.

A l'heure actuelle, c'est l'assemblage de pyroxène calcique et de pyroxène non calcique (orthopyroxène ou pigeonite) qui a été le plus étudié. C'est aussi celui pour lequel l'accord est le mieux établi entre la théorie et l'observation comme on peut en juger par le dernier article de Kretz ([2]).

A la figure 1 chaque point représente une roche à deux pyroxènes; l'abscisse du point mesure le rapport $(Fe^{++}/Mg)_1$ dans le pyroxène calcique; son ordonnée mesure le rapport $(Fe^{++}/Mg)_2$ dans le pyroxène non calcique; les échelles sont logarithmiques. On remarque que, en première approximation, les deux rapports sont proportionnels :

$$\left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)_2 = \left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)_1 \times K, \qquad (1)$$

la constante de proportionnalité étant proche de 1,8 pour les roches métamorphiques et de 1,4 pour les roches magmatiques. On trouvera plus de détails et de précision dans l'article déjà cité de Kretz dont la constante K_D est la réciproque de celle utilisée ici.

La relation (1) est précisément celle qu'on s'attendrait à trouver si ([3]) :

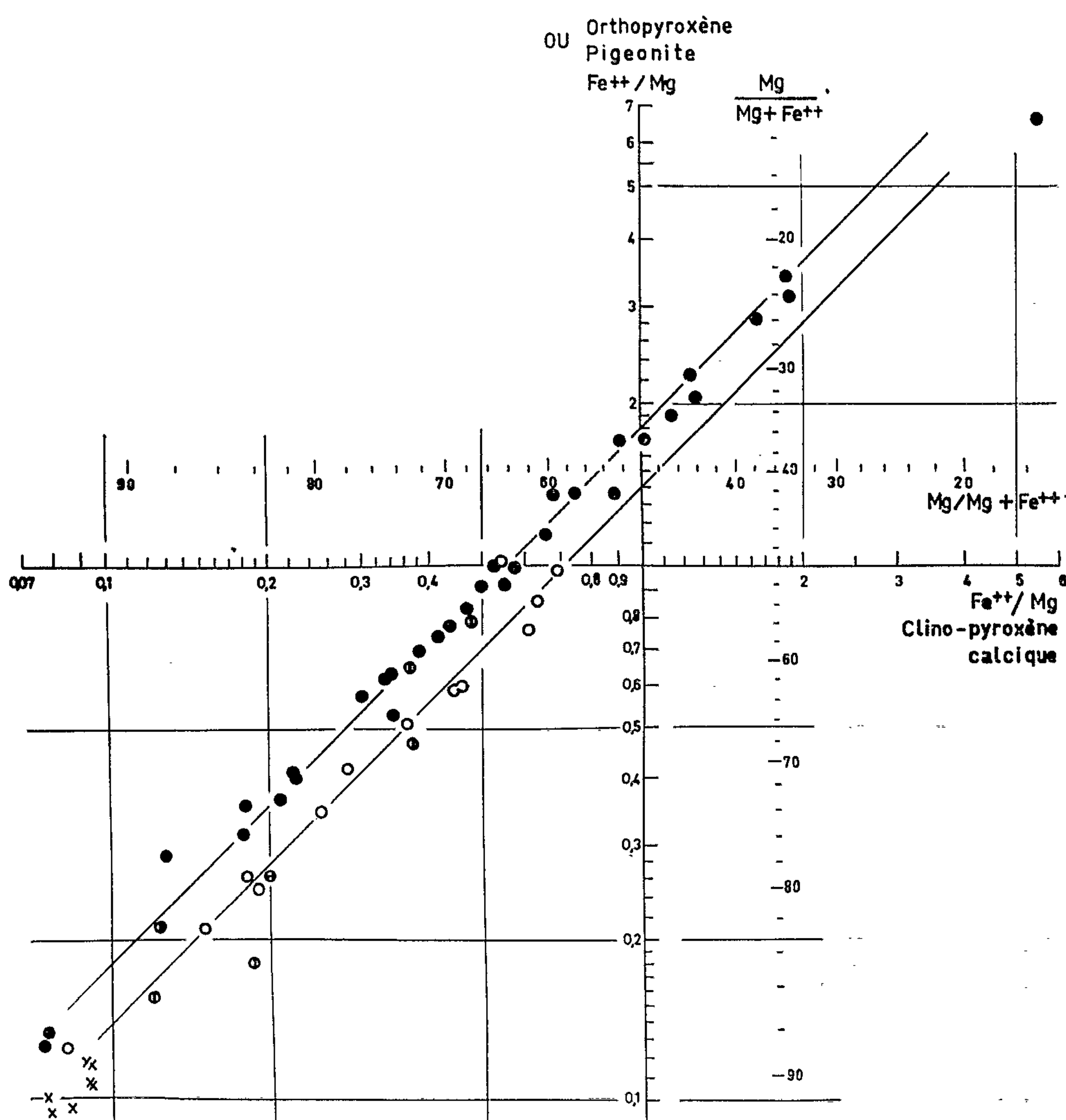
a. l'équilibre chimique s'établit et se maintient lors de la cristallisation ou éventuellement la recristallisation des pyroxènes (il s'agit ici d'un équilibre partiel relatif uniquement à la distribution du fer et du magnésium);

b. la composition chimique des minéraux ne se modifie plus après cela;

c. les pyroxènes sont, toujours au point de vue de la distribution de fer et du magnésium, des solutions parfaites. La relation (1) serait également vérifiée si les deux espèces de pyroxènes s'écartaient de la perfection de manière identique; toutefois les travaux de Mueller ([5]) tendent à montrer que cette dernière hypothèse est peu vraisemblable.

J'avais publié en 1962 un diagramme analogue à celui de la figure et rassemblant les données qui étaient à ma disposition en juillet 1960. Certaines des anomalies apparaissant sur ce diagramme ont depuis lors disparu; des recherches indépendantes ([6]) ont en effet montré que les roches anormales avaient subi une évolution thermique plus complexe

que celle des roches métamorphiques usuelles. D'autre part depuis 1960 des données nouvelles ont été publiées qui, dans leur grande majorité, se conforment à la loi de distribution (1). Cette loi est donc maintenant clairement établie, grâce au nombre et à la qualité des données analytiques, grâce aussi aux travaux pétrographiques et géologiques qui ont permis d'élucider l'histoire thermique des roches utilisées, et malgré la difficulté résultant du fait qu'initialement on ne connaît ni la loi de distribution, ni la température d'un équilibre éventuel.



Les cercles blancs représentent des roches magmatiques; les cercles noirs des roches métamorphiques; les cercles barrés des roches dont l'histoire thermique est complexe; les croix des nodules de péridotite. Sur les échelles principales sont portés les logarithmes des rapports Fe^{++}/Mg, soit des rapports des teneurs en fer ferreux et en magnésium exprimées en atomes-grammes, calculés pour chacun des deux pyroxènes à partir de l'analyse chimique. Les échelles subsidiaires donnent la valeur du rapport $Mg/Mg + Fe^{++}$, rapport qui est plus utilisé que le précédent par les pétrographes. Les données utilisées ici comprennent celles de Kranck et de Binns (1).

La situation est fort différente en ce qui concerne un second assemblage minéralogique qui a attiré l'attention : l'assemblage d'olivine et de pyroxène non calcique. Ramberg et De Vore avaient en 1951 publié des données qui, comme ils le montraient eux-mêmes, ne s'accommodaient pas de l'équation

$$(2) \qquad \left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)_{oliv} = \left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)_{pyr} \times K'.$$

Ces données paraissent cependant compatibles avec l'équation

$$(3) \qquad \left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)_{oliv} = \left(\frac{Fe^{++}}{Mg}\right)^2_{pyr} \times K''$$

qui peut être justifiée théoriquement ([7]), mais dont la justification reste formelle et sans rapport avec une réalité physique.

En effet, soit un cristal d'olivine contenant n_{FA} moles de Fe_2SiO_4 et n_{FO} moles de Mg_2SiO_4, la somme $n_{FA} + n_{FO}$ étant égale à n. Si les $2Nn_{FA}$ atomes de fer et les $2Nn_{FO}$ atomes de magnésium se répartissent au hasard dans les $2Nn$ sites que la structure du cristal leur réserve (N étant le nombre d'Avogadro), ils peuvent le faire de w manières différentes :

$$w = \frac{(2Nn)!}{(2Nn_{FA})!\,(2Nn_{FO})!}.$$

En utilisant l'approximation de Stirling et en appelant x le rapport n_{FO}/n, on peut calculer que

$$\ln w = 2N[-n_{FO}\ln x - n_{FA}\ln(1-x)].$$

D'où il ressort que, lorsque la solution se forme à partir des deux constituants, la création d'entropie est de

$$Rn[-x\ln x^2 - (1-x)\ln(1-x)^2]$$

Grant ([8]) a fait remarquer que ces expressions conduisent à la relation (2) qui paraît donc *a priori* la plus adéquate à la représentation d'un équilibre; Mueller ([9]) a d'ailleurs montré que d'autres assemblages ferromagnésiens s'accommodaient d'équations similaires. La question de savoir pourquoi les données de Ramberg et De Vore ne se laissent pas représenter par l'équation (2) est toujours sans réponse.

Pour que la relation (3) soit par contre valide, il faudrait que l'olivine soit une solution, parfaite elle aussi, de molécules de Fe_2SiO_4 et de Mg_2SiO_4; ou encore que, pour l'une ou l'autre raison, la position des ions magnésium et fer soit parfaitement déterminée dans la moitié des sites octaédraux de l'olivine. Ce sont là des situations difficiles à concevoir. Et cependant les sites octaédraux de l'olivine appartiennent à deux types sensiblement différents, et il ne serait pas étonnant que le fer et le magnésium soient sensibles à cette différence.

Il faut bien remarquer d'ailleurs que la littérature pétrographique contient, au sujet des associations d'olivine et d'orthopyroxène, peu de données analytiques précises et utilisables en toute sécurité (c'est-à-dire se rapportant à des roches dont l'histoire thermique est élucidée). En outre comme l'a remarqué O'Hara ([10]), les résultats disponibles sont anormalement dispersés à cause de fréquents déséquilibres ou pour d'autres raisons discutées par cet auteur. Sur un diagramme analogue à celui de la figure 1 on ne distingue donc pas clairement les régions correspondant à des températures de cristallisation différentes, et aucune loi de distribution ne paraît s'imposer. Il est possible que, comme le dit Craig ([11]), l'équation (2) soit applicable dans le domaine des températures magmatiques. Mais il est indispensable que de nouvelles données soient obtenues concernant le domaine du métamorphisme.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

([1]) H. RAMBERG et G. W. DE VORE, *J. Geology*, 59, 1951, p. 193-210.

([2]) R. KRETZ, *J. Geology*, 71, 1963, p. 773-785.

([3]) R. F. MUELLER, *Amer. J. Sc.*, 258, 1960, p. 449-497; R. KRETZ, *J. Geology*, 69, 1961, p. 361-387; P. BARTHOLOMÉ, *Geol. Mag.*, 98, 1961, p. 346-348; in *Petrologic Studies* : a volume to honor A. F. Buddington, New York, 1962, p. 1-20.

([4]) S. H. KRANCK, *J. Petrology*, 2, 1961, p. 137-184; R. A. BINNS, *Mineralog. Mag.*, 33, 1962, p. 320-338.

([5]) R. F. MUELLER, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 25, 1961, p. 267-296 et 26, 1962, p. 581-598.

([6]) D. R. BOWES et coll., *Geol. Mag.*, 98, 1961, p. 530-531.

([7]) P. BARTHOLOMÉ, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 83, 1960, p. 319-340; R. KERN et A. WEISBROD, *Thermodynamique de base*, Paris, 1964, p. 176-179.

([8]) J. GRANT, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 86, 1962, p. 131.

([9]) *Voir* ([5]) ci-dessus.

([10]) M. J. O'HARA, *Amer. Jour. Sc.*, 261, 1963, p. 32-46.

([11]) H. CRAIG, in *Isotopic and Cosmic Chemistry*, Amsterdam, 1964, p. 375-380.

(Laboratoires de Géologie de l'Université de Liège.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Orientations de l'orthose et de l'albite dans des cryptoperthites de substitution obtenues par synthèse.* Note (*) de M. **Victor Gabis** et Mlle **Mireille Turon**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans les cryptoperthites obtenues à partir d'orthose, la phase potassique possède une seule orientation, tandis que la phase sodique en présente quatre bien définies par rapport à la phase potassique. Dans les cryptoperthites obtenues à partir d'albite, la phase potassique et la phase sodique possèdent chacune une seule orientation. Une comparaison est faite avec le microcline et les perthites naturelles.

Les cryptoperthites sont, comme on le sait, des associations très fines de feldspath potassique et de feldspath sodique, invisibles au microscope optique, mais décelables aux rayons X.

Les cryptoperthites peuvent avoir des origines variées. Elles peuvent résulter de la cristallisation simultanée d'une potassique et d'une phase sodique. Elles peuvent aussi naître d'une exsolution à partir d'une phase homogène sodipotassique. Elles peuvent enfin résulter d'une substitution partielle des ions K^+ d'un feldspath potassique par des ions Na^+ provenant du milieu extérieur, ou *vice versa*. Cette Note est consacrée à l'étude des cryptoperthites de substitution.

Nous rappelerons, tout d'abord, dans quelles conditions la synthèse des cryptoperthites de substitution a été faite par J. Wyart et G. Sabatier [(1), (2), (3)]. Ces auteurs ont d'abord établi que, lorsqu'un cristal d'orthose est mis en présence d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, à 500°C, sous une pression de vapeur d'eau de 650 bars, il se produit un échange des ions K^+ du cristal et des ions Na^+ de la solution. De même, lorsqu'un cristal d'albite est mis en présence d'une solution aqueuse de chlorure de potassium, à 500°C et 650 bars, il se produit un échange des ions Na^+ du cristal et des ions K^+ de la solution. De plus, ces auteurs ont montré que, lorsque le rapport $C_{Na}/(C_{Na^+} + C_K)$ des concentrations des ions Na^+ et K^+ dans la solution prend la valeur 0,82, il y a coexistence de deux phases cristallines : l'une potassique (orthose), l'autre sodique (albite de haute température). La phase orthose et la phase albite sont alors intimement mêlées; leur association constitue une cryptoperthite.

J. Wyart et G. Sabatier ont observé que, dans ces cryptoperthites de substitution, l'orthose et l'albite sont orientées l'une par rapport à l'autre, leurs rangées [100] étant sensiblement communes. Toutefois, certains détails cristallographiques n'ont pas été précisés par ces auteurs : ainsi, la nature mono- ou polycristalline des cryptoperthites de substitution, les orientations relatives de l'orthose et de l'albite.

Pour élucider ces problèmes, nous avons refait des synthèses de cryptoperthites de substitution. Le feldspath potassique, utilisé dans nos expériences, provient de veines alpines. C'est de l'orthose adulaire. L'albite a

la même origine. Les expériences de substitution d'ions alcalins ont été faites en autoclave, sur des cristaux de 75-80 μ. La quantité d'ions Na^+ (ou K^+) mis en jeu a été choisie de telle sorte qu'à l'équilibre la teneur en albite (ou orthose) au sein des perthites soit de 25 % environ. Pour déterminer les orientations mutuelles des phases orthose et albite, ont été utilisées des méthodes de rayons X : méthode du cristal tournant, méthode de Weissenberg, méthode de Laue.

Lorsque *le cristal initial est de l'orthose*, et que la nouvelle phase obtenue par substitution d'ions K^+ par des ions Na^+ est de l'albite, les cryptoperthites ont les caractères suivants. La phase potassique est monoclinique, identique à l'orthose initiale, d'une seule orientation. La phase sodique, triclinique, correspond à l'albite de haute température. Elle présente

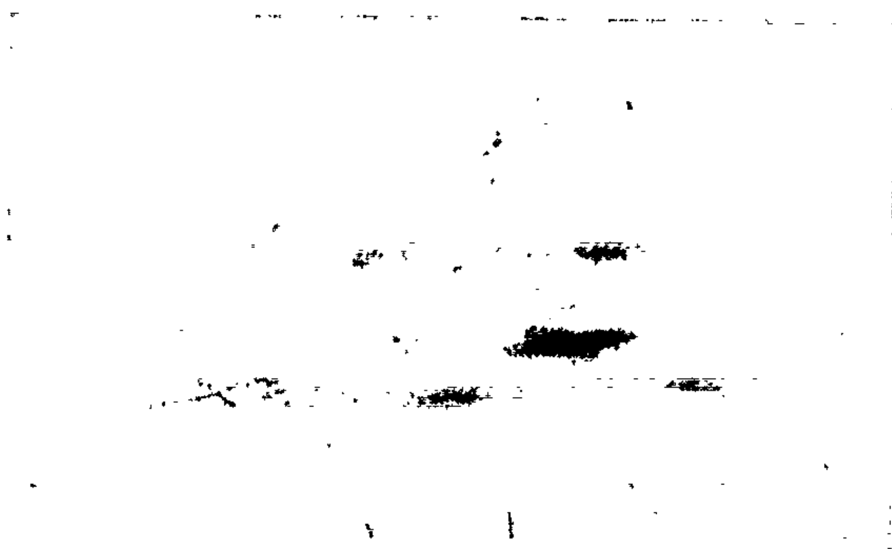


Fig. 1. — Portion d'un diagramme de Weissenberg d'une cryptoperthite de substitution dérivée de l'orthose, montrant le groupe de taches correspondant à la réflexion 062 de l'orthose.

quatre orientations distinctes liées entre elles par des lois géométriques analogues à celles de deux lois de macle :

— macle de l'albite qui restitue le miroir de l'orthose;

— macle du péricline qui fait réapparaitre l'axe binaire de l'orthose.

La figure 1 montre, à titre d'exemple, le groupe de taches correspondant à la réflexion 062 de l'orthose, tel qu'on peut le voir sur un diagramme de Weissenberg. La tache forte correspond à l'orthose. Les quatre taches faibles correspondent aux quatre orientations de l'albite.

Lorsque *le cristal initial est de l'albite*, et que la nouvelle phase obtenue par substitution d'ions Na^+ par des ions K^+ est de l'orthose, les cryptoperthites présentent des caractères très différents. La phase sodique est triclinique. C'est de l'albite de haute température, alors que l'albite initiale est de basse température. Elle ne présente qu'une seule orientation. La phase potassique, monoclinique, est de l'orthose. Elle ne présente également qu'une seule orientation. La figure 2 montre, à titre d'exemple, le groupe de taches correspondant à la réflexion 062 de l'orthose, tel qu'on peut le voir sur un diagramme de Weissenberg. La tache forte et nette correspond à l'albite. La tache faible, diffuse et allongée correspond à l'orthose.

Ainsi, suivant que la cryptoperthite résulte de la substitution d'ions K^+ par des ions Na^+ dans une matrice orthose, ou bien, au contraire, de la substitution d'ions Na^+ par des ions K^+ dans une matrice albite, les phases potassique et sodique de la cryptoperthite présentent des associations différentes. Dans le premier cas, la phase potassique a une seule orientation et la phase sodique quatre orientations distinctes. Dans le deuxième cas, la phase potassique et la phase sodique ont chacune une seule orientation.

Pour les cryptoperthites de substitution dérivées de l'orthose, les orientations mutuelles de l'orthose et des différents « individus » d'albite ont été déterminées. Ce sont les suivantes :

— « individus maclés albite » :

plan de macle $(010)_{ab}$//plan $(010)_{or}$ (miroir),

axes $[001]_{ab}$ et $[001]_{or}$ très voisins (écart de 15-20′);

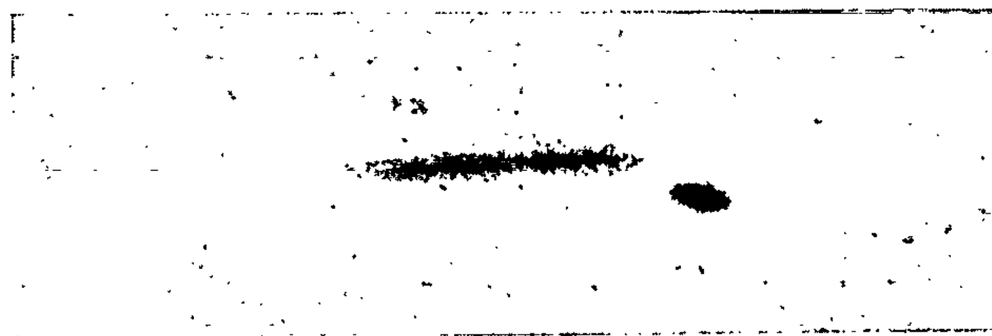


Fig. 2. — Portion d'un diagramme de Weissenberg d'une cryptoperthite de substitution dérivée de l'albite, montrant le groupe de taches correspondant à la réflexion 062 de l'orthose.

— « individus maclés péricline » :

plan $(001)_{pe}$//plan $(001)_{or}$,

axe de macle $[010]_{pe}$//axe $[010]_{or}$ (axe binaire);

— aucune relation cristallographique simple entre les « individus maclés albite » et les « individus maclés péricline ».

La figure 3 représente ces orientations mutuelles, en projection stéréographique, dans l'espace direct et dans l'espace réciproque.

Nos observations sur les cryptoperthites de substitution sont à rapprocher de celles de F. Laves ([4]) sur le microcline et ses macles. Suivant cet auteur, le microcline est un produit de transformation de l'orthose et les macles si fréquentes dans le microcline sont directement liées à cette transformation. En effet, lors de la transformation de l'orthose en microcline, le réseau de feldspath monoclinique devient triclinique et change d'orientation. Comme ce nouveau réseau triclinique prend indifféremment quatre orientations par rapport à l'ancien réseau monoclinique, orientations liées entre elles deux à deux, des macles se développent. Ce sont la macle de l'albite, dont l'élément de macle est le miroir de la symétrie monoclinique primitive, et la macle du péricline qui restitue l'axe binaire de la symétrie monoclinique primitive. Ainsi, les orientations du microcline formé à

partir d'orthose obéissent aux mêmes lois de macle que celles de l'albite des cryptoperthites de substitution dérivées de l'orthose.

En ce qui concerne les perthites naturelles, les études de W. S. Mackenzie et J. V. Smith ([5]) ont montré que la majorité des perthites présentent une phase potassique unique et une phase sodique à quatre orientations distinctes, obéissant aux lois de macle albite et péricline. Les autres perthites révèlent une phase sodique à deux orientations seulement, obéissant à la loi de macle albite. Aucune perthite ne possède une phase sodique triclinique unique, non maclée.

Les perthites de substitution obtenues à partir d'orthose ont donc des caractères cristallographiques semblables à ceux des perthites naturelles.

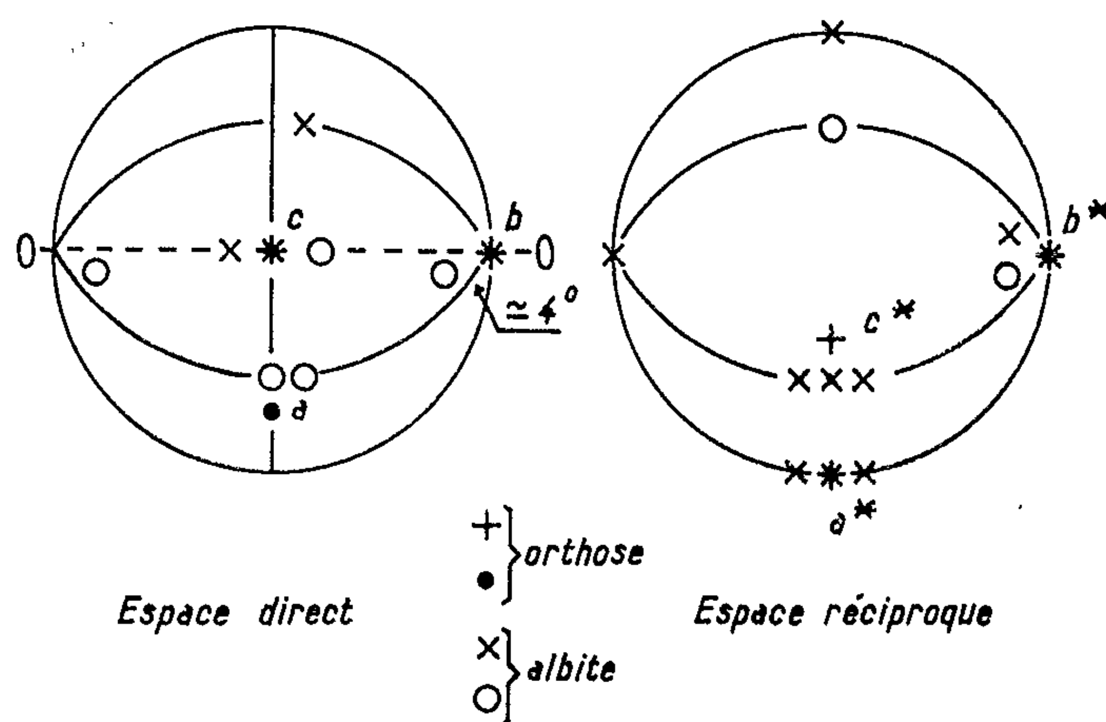


Fig. 3. — Orientations mutuelles du réseau d'orthose et des quatre réseaux d'albite dans les cryptoperthites de substitution dérivées de l'orthose. Sur les projections stéréographiques n'ont été représentés que les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ de chaque réseau.

Toutefois, il faut remarquer à propos de la phase albite que, dans les perthites naturelles, la fréquence des orientations obéissant à une loi de macle albite est plus élevée que celle des orientations obéissant à une loi de macle péricline. Au contraire, dans les perthites de substitution obtenues par synthèse à partir d'orthose, les fréquences correspondant aux deux types d'orientation sont sensiblement égales.

Il serait intéressant de compléter ce travail sur les cryptoperthites de substitution par l'étude de cryptoperthites d'origines différentes, notamment d'exsolution. C'est ce que nous nous proposons de faire maintenant.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 444.
(2) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 574.
(3) J. Wyart et G. Sabatier, *Norsk. Geol. Tiddskr.*, 42, n° 2, 1962, p. 319.
(4) F. Laves, *J. Geol.*, 58, 1950, p. 548.
(5) W. S. Mackenzie et J. V. Smith, *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 42, n° 2, 1962, p. 73.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

MÉCANIQUE DES ROCHES. — *Phénomènes de rupture fragile et de visco-élasticité des roches isotropes et anisotropes.* Note (*) de MM. **Michel Dayre** et **Pierre-Marcel Sirieys** transmise par M. Albert Caquot.,

La rupture fragile des roches a été étudiée à l'aide d'essais de compression mono, bi et triaxiaux. L'anisotropie discontinue de la loi de rupture a également été analysée pour des roches possédant des plans de schistosité. Le fluage d'une marne a permis de déterminer le temps de réponse des déformations défini à l'aide d'une équation viscoélastique du premier ordre.

Roches pseudo-isotropes. — Sous pressions isotropes peu élevées, la rupture se produit avant qu'apparaissent des déformations plastiques, la limite de rupture coïncide avec la limite élastique. Des expériences biaxiales effectuées sur une gamme de calcaires en forme de plaques de 15, 15 et 3 cm, les deux compressions étant appliquées dans le plan de la plaque et la troisième nulle, montrent que la contrainte de rupture varie avec l'effort latéral (*fig.* 1). Cette variation est beaucoup plus accusée pour les calcaires à structure microgranulaire (calcaire de Hauteville) que pour ceux qui contiennent des éléments plus largement cristallisés (calcaire urgonien récifal de l'Echaillon, pseudo-brèche calcaire).

Une Laurvickite, un micaschiste et un calcaire analysés en compression triaxiale avec deux contraintes égales (jusqu'à 50 kg/cm²) ont pour méri-

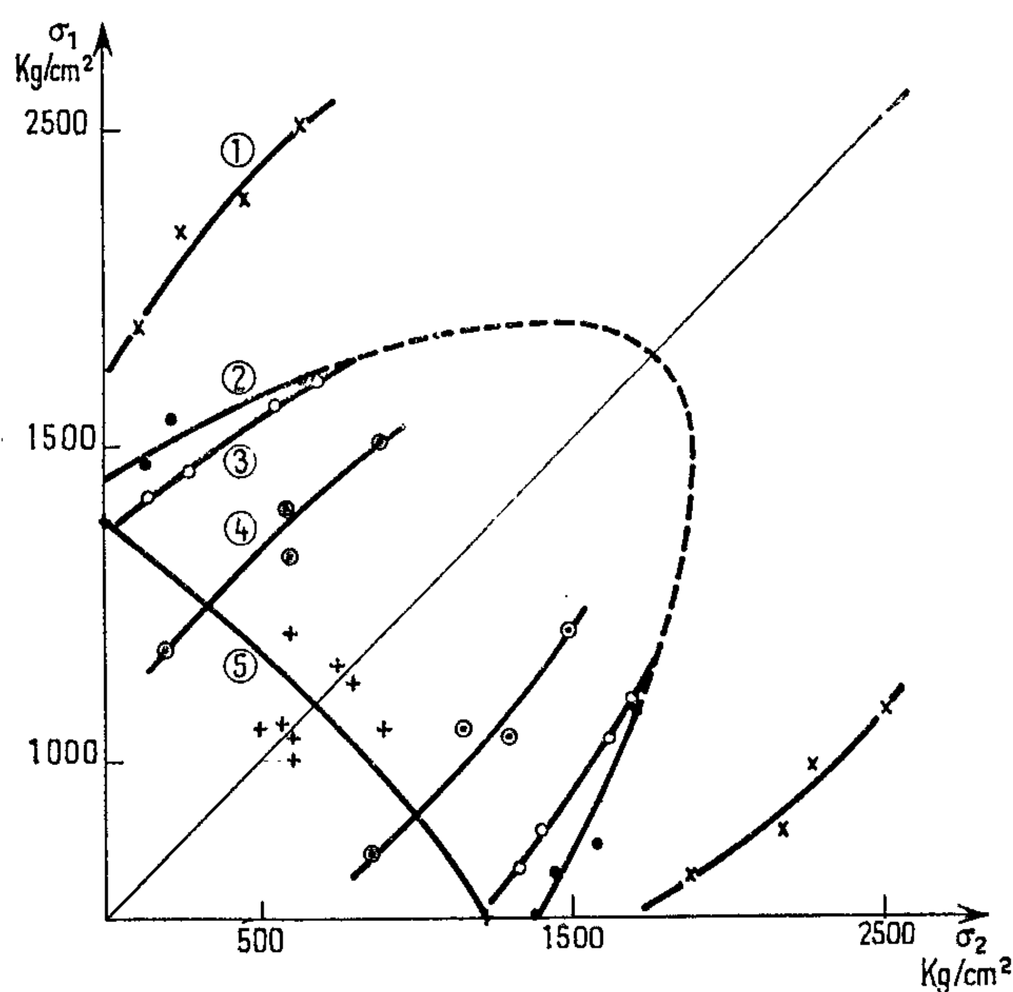


Fig. 1.

1. × Calcaire d'Hauteville; 2. ● Marbre de Carrare;
3. ○ Pseudo-brèche calcaire; 4. ⊙ Urgonien récifal de l'Echaillon;
5. + Schiste ardoisier.

dienne de leur surface de rupture fragile une droite, dont l'inclinaison sur l'axe hydrostatique est à peu près identique, voisine de 50°. Dans l'espace des contraintes rapporté à la trisectrice et à sa normale dans un plan

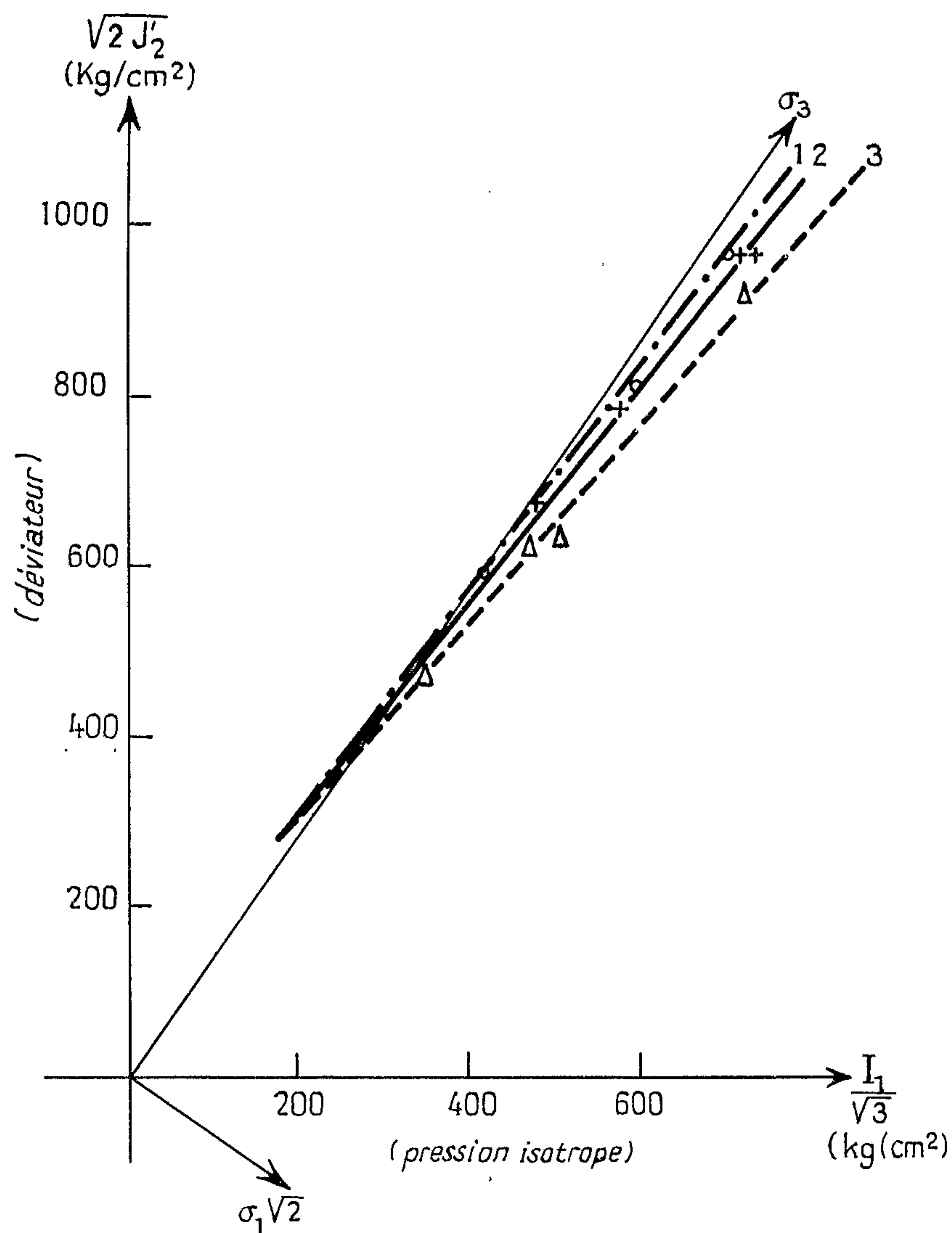


Fig. 2.

1. ● Laurvickite; 2. + Calcaire; 3. △ Micaschiste.

bissecteur, cette méridienne s'éloigne assez peu d'un axe principal (*fig.* 2). La résistance à la compression croît donc très rapidement en fonction de la pression latérale.

Anisotropie discontinue. — Les roches présentant une direction de plan privilégié ont une résistance à la compression monoaxiale variant très fortement avec l'orientation de ces plans par rapport à l'effort exercé. Des schistes ardoisiers pour lesquels la schistosité est perpendiculaire ou

parallèle à l'effort exercé ont des résistances du même ordre. Lorsque la schistosité est inclinée à 45° par rapport à l'effort, la résistance n'est plus égale qu'à 1/12 de la valeur précédente; la rupture s'effectue par glissement le long de ces plans, on obtient les caractéristiques de frottement sur les plans privilégiés.

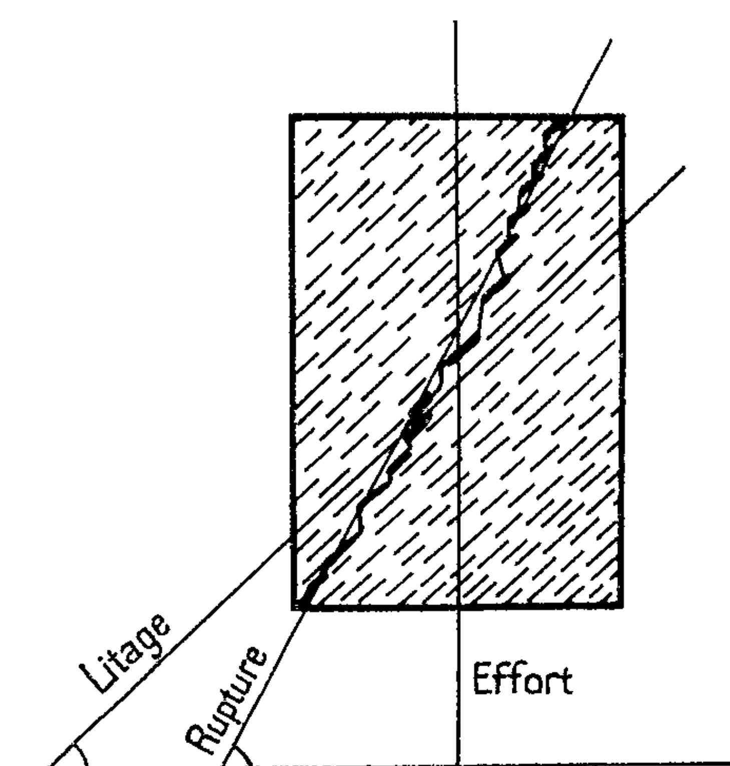


Fig. 3.

Ces schistes ardoisiers taillés sous forme de plaques parallèles à la schistosité, ont, en compression biaxiale, une résistance à la rupture variant avec la pression latérale (*fig.* 1).

Des micaschistes, ayant des plans de schistosité (lits micacés) discontinus, présentent des lignes de rupture ayant une direction moyenne comprise entre celle de l'effort et celle du litage (*fig.* 3).

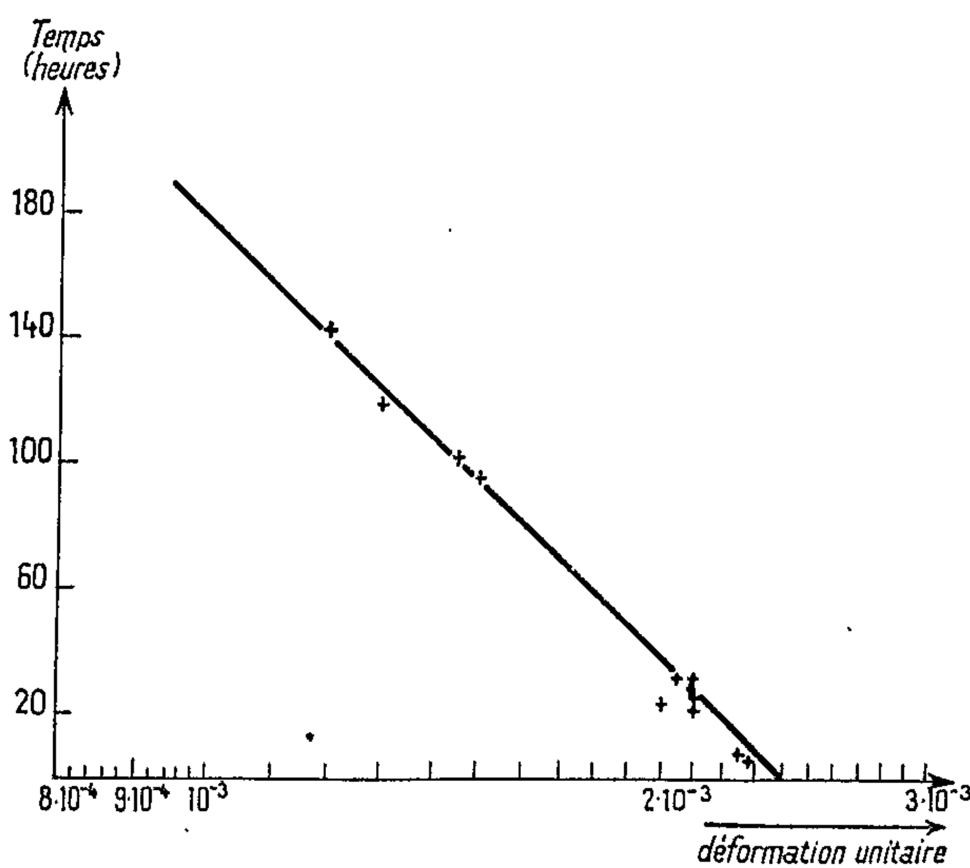


Fig. 4. — Fluage d'une Marne.

Viscoélasticité. — Une marne compacte a fait l'objet d'un essai de fluage à la suite d'un cycle de compression monoaxiale. En l'absence d'effort, la déformation résiduelle n'est pas du type permanent, elle a tendance à s'annuler avec le temps. La loi d'évolution de cette déformation est linéaire dans les axes temps-logarithme de la déformation (*fig.* 4), elle est en accord avec une équation rhéologique de viscoélasticité du premier ordre. La marne étudiée avait un temps de réponse des déformations de 190 h.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Au sujet du Nummulitique lié à la zone paléozoïque du Rif interne (Maroc).* Note (*) de MM. **Michel Durand Delga**, **Michel Leikine** et **Jean Magné**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les auteurs analysent les affleurements nummulitiques observables entre Tétouan et Ceuta. Au voisinage de la Chaîne calcaire, l'Yprésien est transgressif. Plus à l'Est, une série marnogréseuse de l'Oligocène supérieur repose normalement, avec une discordance relativement faible, sur le Permien ou sur le Dévono-Dinantien. Le paroxysme orogénique est nettement postérieur à cet Oligocène.

Au Nord-Est de l'arc dessiné par la Chaîne calcaire [(1), (2)], le Paléozoïque des unités ghomarides forme l'essentiel du Rif interne. On a depuis longtemps décrit un « Éocène », parfois qualifié de flysch, reposant en transgression sur ce Paléozoïque : près de Ceuta, autour de Riffien, au djebel Zem-Zem. Il est porté sommairement sur plusieurs cartes géologiques (E. Dupuy de Lôme et J. Milans del Bosch, 1921; A. Marin, M. Blumenthal et P. Fallot, 1930; P. Schmidt-Thomé, 1942). Beaucoup plus récemment, Y. Milliard (2), analysant la structure des zones internes du Rif, envisagea que ce Nummulitique (qu'il qualifia, fort justement, d'« Oligocène ») pouvait être en position allochtone et d'origine « ultra-rifaine ». Nous avons repris, en 1961, l'étude de cet important problème, dans la zone voisine de Tétouan (M. L.) et plus au Nord (M. D. D.), en nous basant en particulier sur l'examen des microfaunes (J. M.).

1. Le long de la route des crêtes, aux abords de la maison cantonnière d'Aïn Ruhabia (carte américaine : $x = 507,5$; $y = 715,5$), on trouve un paquet calcaire posé sur le Paléozoïque ou, plus exactement, lié à des grès rouges permiens pincés au sein des séries plus anciennes. Ce paquet comporte des calcaires liasiques, surmontés à l'Ouest par des calcaires gréseux yprésiens à Alvéolines et Flosculines, *Opertorbitolites*, Nummulites, Assilines, rares Discocyclines, *Cuvillierina eocenica*, Rotalidés, Milioles, etc.

A 18 km plus au Sud, près de Beluazem ($x = 510,6$; $y = 698$), un rocher de Lias lié à la zone paléozoïque est surmonté par un minuscule paquet de calcaires yprésiens ayant livré la même microfaune qu'à Aïn Ruhabia. Ces calcaires semblent passer latéralement à des conglomérats à galets de Permien et de Lias.

2. *Le Synclinal Playa Benitez-Fenidak.* — A l'Ouest de Ceuta, le Nummulitique remplit un synclinal orienté approximativement Nord-Sud. Il est constitué de marnes sableuses jaunâtres passant latéralement à des grès tendres; près de leur base s'observent irrégulièrement des graviers à éléments paléozoïques. Une lentille de marno-calcaire gris très sableux, située à quelques mètres au-dessus de la base de la formation, sur la rive orientale de l'Arroyo del Infierno ($x = 517,55$; $y = 722,6$), nous a livré, au milieu de débris de Bryozoaires, d'Oursins et de Lamellibranches,

de nombreuses Lépidocyclines (*Eulepidina* et *Nephrolepidina*) avec des Amphistégines, des *Spiroclypeus* et Hétérostégines, de gros Rotalidés pustuleux et des Miogypsines à deux rangées de loges latérales, paraissant intermédiaires entre les genres *Miogypsinoides* et *Miogypsina*. Rappelons qu'à la Playa Benitez, P. Fallot et A. Marin (1930) avaient recueilli dans des grès à débris paléozoïques de très rares Foraminifères, mal conservés : outre des Lépidocyclines y figuraient des Nummulites (*N. incrassatus*, *N. fabianii*, etc.) et des Orthophragmines, dont le remaniement paraît extrêmement probable. Partout l'Oligocène supérieur est séparé du Dévono-Dinantien par un liséré de Permien détritique rouge violacé.

Le synclinal se poursuit vers le Sud. L'ancienne route Fenidak-Ceuta le recoupe entre le carrefour de la route de Punta Cires au Nord, et le village de Fenidak (Castillejos) au Sud : une étroite bande de marnes gréseuses, souvent chargées de galets à éléments primaires, en marque l'axe. Ces marnes ont fourni (environ $x = 516,5$; $y = 719$) quelques petits Lamellibranches (*Chlamys*, *Lucina*) et une microfaune oligocène : *Globigerina ampliapertura*, *G. dissimilis*, *G.* cf. *parva*, *G. sp.*, *Globorotalia opima*, *Gyroidina girardana*, *Cyclammina* cf. *cancellata*.

Plus au Sud, entre l'oued Fenidak et le Sud-Ouest d'Aïn Lien, la bande oligocène s'élargit. Le Nummulitique s'appuie à l'Ouest, en transgression et nette discordance, sur le Dévono-Dinantien; cependant, au Sud-Ouest d'Haïdra, il repose parfois sur le Permien ou sur le Lias. Il débute par un conglomérat grossier (0 à 2 m), souvent bréchique, à éléments paléozoïques. Des marnes grises ou jaunâtres, alternant parfois avec des horizons de grès tendres grano-classés, ont livré des microfaunes pauvres, à cachet d'Oligocène terminal ou de Miocène basal : à l'Ouest de Riffien ($x = 515,5$; $y = 715,55$), des Globigérines; au Sud-Ouest de ce point ($x = 518,5$; $y = 714,55$), *Globigerina* cf. *dissimilis*, *Globorotalia* cf. *mayeri*, *Nonion* sp.

3. *Dans le massif du djebel Zem-Zem* un coussinet de sédiments tertiaires repose en nette transgression sur le Paléozoïque ghomaride. Ce Tertiaire est constitué de marnes plus ou moins sableuses, dans lesquelles de minces lits gréseux s'intercalent parfois. A la base de la formation ou à son voisinage s'observent souvent des brèches sédimentaires à éléments de Paléozoïque. Nous n'avons pu, malgré de nombreux prélèvements, observer de restes organiques dans ce Tertiaire, sinon un unique spécimen de *Globorotalia mayeri* ($x = 513,2$; $y = 707,57$). C'est sur ce Tertiaire, autochtone relatif, que repose l'ensemble allochtone du djebel Zem-Zem.

4. *Le synclinal de l'Azib de Mohamed*, déjà noté par A. de Galvez-Canero (1946), détermine une dépression couverte de Quaternaire, large de 1 à 2 km, au Sud-Ouest du djebel Zem-Zem. De place en place émergent des marnes et grès calcareux tendres, souvent décalcifiés. A l'Est, ces formations s'appuient sur le Dévono-Dinantien qui, à l'Ouest, les surmonte à 45° environ.

5. A quelque 5 km *au Nord-Est de Tétouan, non loin de Collalien*, nous avons observé une étroite bande de marnes jaunâtres avec quelques lits gréseux, sur une longueur d'environ 400 m du Nord-Nord-Ouest au Sud-Sud-Est et une largeur de quelques mètres en général. Elles sont coincées verticalement au milieu du Dévono-Dinantien, des grès rouges du Permien les en séparant, tantôt à l'Est, tantôt à l'Ouest. Ces marnes ont livré de riches microfaunes de l'Oligocène supérieur : *Globigerina ciperoensis*, *G.* cf. *venezuelana*, *G. sp.*, *Globorotalia mayeri*, *Globigerinoides sp.*, *Gyroidina sp.*, *Almæna* cf. *hieroglyphica*, *A.* cf. *osnabruggensis*, *Cibicides floridanus*, *Clavulinoides* cf. *scaboi*, *Bolivina* cf. *caudryæ*, *Haplophragmoides sp.*, *Rhabdammina sp.*, etc.

6. Au Sud-Ouest de l'affleurement précédent, *non loin de Tétouan, entre Dersa Vieja et la Cudia Buzufa*, des formations analogues, allongées du Sud au Nord, s'appuient à l'Ouest en transgression sur le Dévono-Dinantien, plus rarement sur le Permien. Ce Tertiaire débute par des niveaux sableux ou à petits galets de Paléozoïque; il est surtout formé de marnes grises micacées, parfois à délit conchoïde, dans lesquelles s'intercalent quelques bancs de grès présentant des hiéroglyphes à la base. La formation a été datée de l'Oligocène en un point ($x = 514,4$; $y = 690,1$) : *Globigerina dissimilis*, *G. sp.*, *Globorotalia mayeri*, *Gl.* cf. *opima*, *Globoquadrina sp.*, *Osangularia* cf. *mexicana*, *Planulina renzi*, *Gyroidina sp.*, *Siphonodosaria verneuili* et *var. paucistriata*, etc.

Signalons enfin qu'autour de Tétouan (Ouest de Mclalien, Sud-Ouest de Collalien, Quitan, Quenicra, etc.) le Néogène post-orogénique remanie souvent des calcaires éocènes à Alvéolines. Au Sud-Est de Tétouan, certains affleurements avaient de ce fait été attribués à tort à du Lutétien en place [A. Marin; E. Dupuy de Lôme et J. Milans del Bosch, 1932; *cf.* (1), p. 443].

7. Enfin, le long de la Chaîne calcaire du Haouz, ainsi que l'a déjà noté M. Mattauer (1960), il existe parfois une bande de Paléogène reposant à l'Est sur le Paléozoïque et s'enfonçant à l'Ouest sous le Mésozoïque. Généralement, ce Nummulitique est lié au Secondaire, dont il constitue la couverture, en série renversée. Par contre, au Nord-Est de Souk-et-Telata, au pied de la Hafa Queddana ($x = 507,6$; $y = 713,5$), des argiles calcareuses brunes reposent probablement en transgression sur des lydiennes carbonifères et s'enfoncent à l'Ouest sous le Lias du Haouz.

Conclusions. — Divers termes du Nummulitique sont bien transgressifs sur le Paléozoïque des zones internes du Rif, comme P. Fallot et la plupart des auteurs l'admettaient. La première transgression, limitée à la zone occidentale, date de l'Yprésien, comme à Malaga (1) : nous ignorons si cette mer, qui se reliait selon toute probabilité à celle qui baignait le domaine de la future Chaîne calcaire, s'étendait bien loin vers l'Est.

Une deuxième transgression s'est effectuée à l'Oligocène supérieur : entre Ceuta et Tétouan, ces formations arrivent en transgression directe

sur le Paléozoïque de chacune des « nappes » distinguées par Y. Milliard (2). L'Oligocène est constitué de marnes plus ou moins sableuses, de grès calcareux tendres, plus rarement de conglomérats : le terme de « Flysch » sous lequel il fut désigné ne convient pas. C'est là une différence avec l'Oligocène supérieur, lui aussi transgressif, du domaine andalou de Malaga (5).

L'Oligocène est évidemment discordant sur son soubassement. En plan, il est souvent séparé de la masse dévono-dinantienne par un mince liséré de Permien : cela signifie qu'entre le Permien et l'Oligocène supérieur, aucune phase tectonique très importante ne s'est placée. Ailleurs, le Tertiaire repose directement sur le Dévono-Dinantien.

L'érosion aérienne antérieure à l'Oligocène supérieur a donc enlevé la presque totalité de la couverture de calcaires liasiques dont ne subsistent plus que de minuscules affleurements (6), tout ou partie du Permien et une fraction non négligeable du Primaire plus ancien.

La phase tectonique paroxysmale se place ainsi, dans les zones internes du Rif, après le dépôt de l'Oligocène supérieur.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) P. FALLOT, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 40, 1937.

(2) M. DURAND DELGA, L. HOTTINGER, J. MARÇAIS, M. MATTAUER, Y. MILLIARD et G. SUTER, *Livre mém. Prof. Paul Fallot*, Mém. hors série, Société géologique de France, Paris, I, 1962, p. 399-422.

(3) M. DURAND DELGA, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 165-167.

(4) J. AZÉMA, *Est. geol.*, Madrid, 17, 1961, p. 131-160.

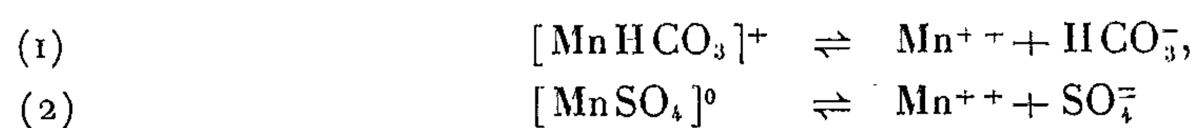
(5) J. DIDON, M. DURAND DELGA, J.-M. FONTBOTÉ, J. MAGNÉ et Y. PEYRE, *Notas y Com. Inst. geol. y min. Espana*, n° 61, 1961, p. 115-130.

(6) M. DURAND DELGA, J. KORNPROBST et M. LEIKINE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 837.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Sorbonne,*
Laboratoire de Géologie du Collège de France
et *Laboratoire de Géologie d'Esso Rep, Bègles, Gironde.*)

GÉOCHIMIE. — *Importance géochimique des complexes sulfaté et carbonaté du manganèse.* Note (*) de MM. **Gil Michard** et **Jacques Faucherre**, présentée par M. Jean Wyart.

Il est connu que le manganèse, sous ses degrés d'oxydation + 2 et + 4, fournit des complexes peu stables dans les conditions des eaux naturelles, si bien que Barton [1] estime que ces derniers ne jouent aucun rôle géochimique. Cependant, Hem [4] a étudié récemment les deux complexes :



$$(1)\qquad [MnHCO_3]^+ \rightleftharpoons Mn^{++} + HCO_3^-,$$

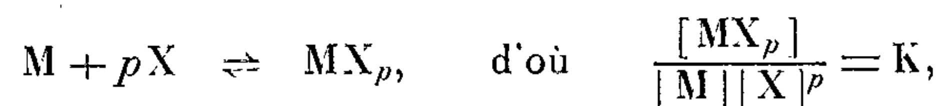
$$(2)\qquad [MnSO_4]^0 \rightleftharpoons Mn^{++} + SO_4^{=}$$

et leur influence sur l'oxydation du manganèse dans la nature. Si l'auteur conclut à une stabilité du complexe sulfaté, en bon accord avec les résultats de James [6] ($\log K = 2,28$) par contre, il obtient une constante de stabilité pour le complexe carbonaté assez différente de celle donnée par Näsanen [8] ($\log K = 1,78$ au lieu de 3,52) qui, de plus, est incompatible avec les résultats de son étude sur l'oxydation des ions Mn^{++} en solution carbonatée.

La nécessité d'opérer à faibles concentrations, pour le carbonate surtout, nous a conduit à étudier ces complexes par polarographie. Quoique assez peu précise, du fait de la forte dissociation de ces complexes, cette méthode nous permettra de reprendre les diagrammes Eh/pH de stabilité des différents composés du manganèse [Garrels [2]].

1. Étude de la composition et de la stabilité des complexes sulfaté et carbonaté du manganèse bivalent. — Nous avons employé la méthode de Souchay et Faucherre [7], basée sur le déplacement des potentiels de demi-vague de l'ion Mn^{++} en fonction du degré de stabilité de l'ion complexe dans lequel il est engagé.

Si l'on écrit la réaction de formation du complexe :



$$M + pX \rightleftharpoons MX_p, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{[MX_p]}{[M][X]^p} = K,$$

on démontre que

$$(3)\qquad \frac{\partial E'_{\frac{1}{2}}}{\partial \log[X]} = -0,058\,\frac{p}{n},$$

$$(4)\qquad E'_{\frac{1}{2}\,(x=1)} - E_{\frac{1}{2}} = -\frac{0,058}{n}\log K,$$

ce qui détermine p et K.

Dans ce même article, les auteurs avaient mis en garde contre de nombreuses causes d'erreurs telles que : réversibilité du processus de décharge à l'électrode à goutte [vérifié à l'aide du critère d'Hœkstra [9]], limites de concentration du complexant mal choisies (au moins comme 1 et 10), force ionique non constante (maintenue à l'aide d'un excès de $NaNO_3$).

Cependant, on reste limité aux fortes concentrations en $NaNO_3$ par la vague des ions Na^+ qui interfère alors avec celle de Mn^{++}. C'est pourquoi nous avons opéré dans des conditions telles que la force ionique de l'ensemble : $1/3\,[SO_4^=] + [NO_3^-]$ ou $[CO_3H^-] + [NO_3^-]$ reste constante.

La force ionique ainsi obtenue est voisine de celle de l'eau de mer.

Dans le cas des sulfates, $[SO_4^=]$ varie entre 10^{-2} et 10^{-1} M. Les points de la courbe $E_{1/2} = f(\log [SO_4^=])$, s'alignent sur une droite de pente 30 mV, ce qui correspond, d'après la relation (3), en y faisant $n = 2$, à $p = 1$. La composition du sulfatocomplexe est donc bien $[MnSO_4]^0$.

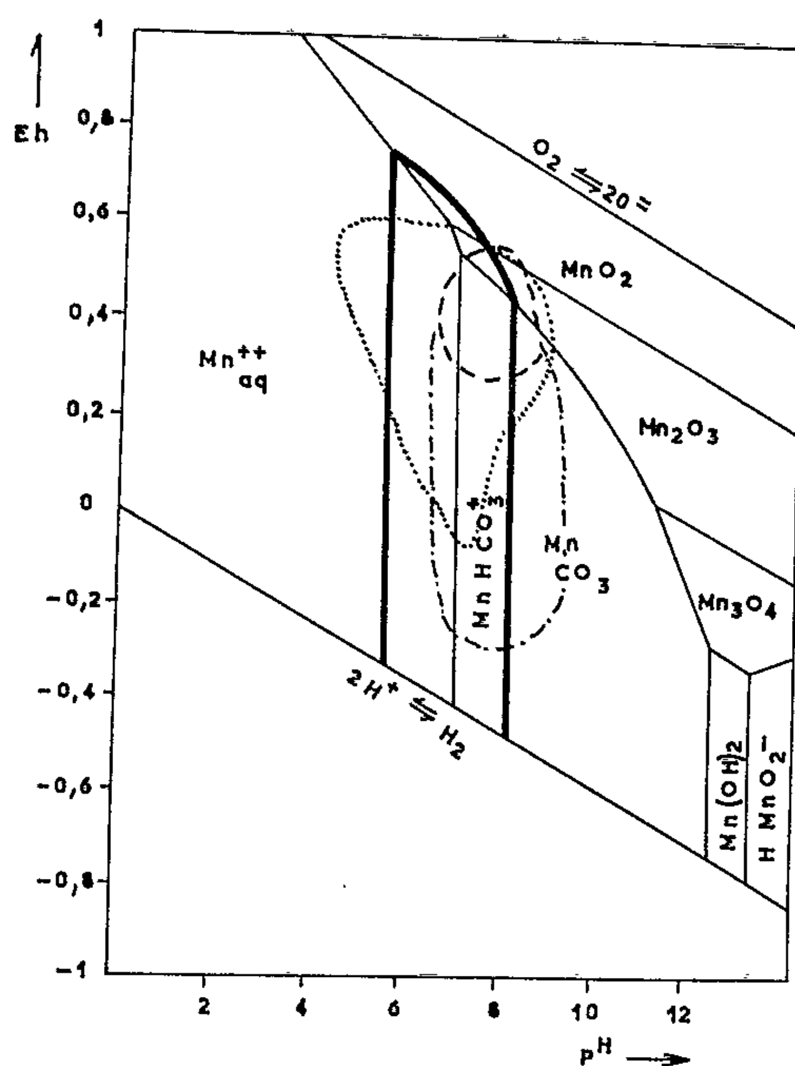


Fig. 1.

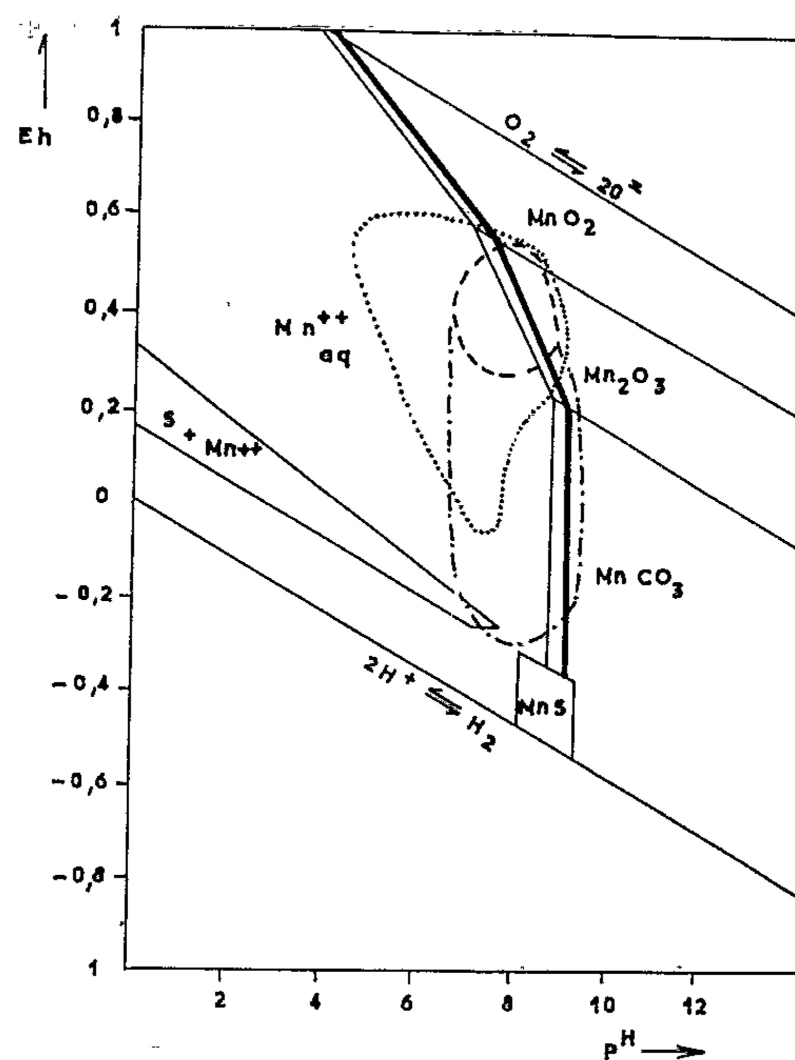


Fig. 2.

Fig. 1.

$\sum [Mn] = 10^{-6}$ et $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^=] = 10^{-1}$ M.

Fig. 2.

$\sum [Mn] = 10^{-6}$, $[S] + [S^=] + [SO_4^=] = 10^{-1}$, $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^=] = 10^{-1}$.

———— Diagramme de Garrels;
▬▬▬▬ Modifications apportées par le complexe;
- - - - - - - Domaine des eaux de mer;
·—·—·— Domaine des eaux de mer anaérobies;
·········· Domaine des eaux de rivière.

En extrapolant la droite précédente pour $[SO_4^=] = 1$, nous trouvons $-1{,}545 \pm 0{,}0025$ V et en portant dans (4) :

$$E'_{\frac{1}{2}(x=1)} - E_{\frac{1}{2}} = 0{,}060 + 0{,}005\,V = 0{,}029 \log K,$$

d'où

(5) $$\log K = 2,1 \pm 0,2,$$

valeur voisine de celle donnée par James ([6]).

Dans le cas des bicarbonates, le complexant était préparé en ajoutant 10% de soude à une solution de $NaHCO_3$, dont la concentration varie entre 4.10^{-3} et 8.10^{-2} M.

Les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente 30 mV, donc $p = 1$ pour $n = 2$, ce qui correspond bien à la formule $[MnHCO_3]^+$ pour le complexe bicarbonaté :

$$E'_{\frac{1}{2}\,(x=1)} = 1,550 \quad \text{et} \quad E'_{\frac{1}{2}\,(x=1)} - E_{\frac{1}{2}} = 0,075 \pm 0,0025,$$

d'où

$$\log K = 2,6 \pm 0,2,$$

valeur intermédiaire entre celles données par Näsanen ([8]) et par Hem ([4]).

2. Application au diagramme $Eh = f(pH)$. — Garrels ([2]) a signalé l'importance, en géochimie, des diagrammes Eh — pH. Toutefois, il il n'a pas tenu compte des complexes sulfatés et carbonatés dans les diagrammes tracés.

Nous avons donc recalculé le diagramme du manganèse en reprenant les conditions que cet auteur avait choisies :

(6) $$[CO_3H_2] + [CO_3H^-] + [CO_3^{=}] = 10^{-1,4};$$

(7) $$\begin{cases} [S] + [S^{=}] + [SO_4^{=}] = 10^{-1}, \\ \sum [Mn] = 10^{-6}. \end{cases}$$

D'une part, le carbonate complexe interviendra pour modifier le pH de précipitation du carbonate manganeux, d'autre part, les deux complexes retarderont l'oxydation de Mn^{++}.

a. Précipitation du carbonate. — Outre les équations (6) et (7) utilisées par Garrels et les relations

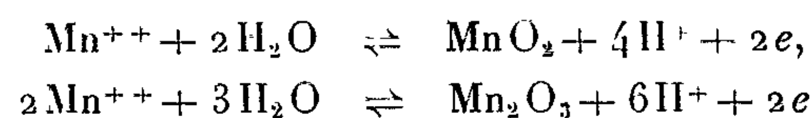
$$[Mn^{++}][CO_3^{=}] = 10^{-10,7} \quad \text{et} \quad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{=}][H^+]} = 10^{-10,3},$$

nous utiliserons

$$\frac{[MnHCO_3^+]}{[Mn^{++}][HCO_3^-]} = 10^{2,6}.$$

Ceci nous conduit à un pH de précipitation de 8,2, nettement plus élevé que celui prévu par Garrels.

b. Oxydation de Mn (II). — Aux réactions



$$Mn^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e,$$
$$2Mn^{++} + 3H_2O \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e$$

correspondent les relations [Pourbaix (5)] :

$$Eh = 1,23 - 0,12\,pH - 0,03\log[Mn^{++}],$$
$$Eh = 1,44 - 0,18\,pH - 0,06\log[Mn^{++}].$$

La complexion a pour effet de diminuer la concentration des ions Mn^{++} qui passe de 10^{-6} en l'absence de complexant à

$$10^{-7,2} \text{ pour } \sum CO_2 = 10^{-1,4} \quad \text{et} \quad 10^{-7,1} \text{ pour } \sum S = 10^{-1}$$

et les équations obtenues en l'absence de complexant :

$$Eh = 1.41 - 0,12\,pH \quad \text{et} \quad Eh = 1,80 - 0,18\,p$$

deviennent, dans le premier cas :

$$Eh = 1,45 - 0,12\,pH \quad \text{et} \quad Eh = 1,87 - 0,18\,pH \quad \text{pour} \quad pH > 5,2$$

et, dans le deuxième cas :

$$Eh = 1,44 - 0,12\,pH \quad \text{et} \quad Eh = 1,87 - 0,18\,pH.$$

Conclusion. — Ces valeurs conduisent aux diagrammes des figures 1 et 2, sur lesquels nous avons tracé les domaines des eaux naturelles [Baas, Kaplan, Moore (3)], on peut ainsi constater que les variations du domaine de stabilité du manganèse bivalent en solution, dues à la formation des complexes carbonatés et sulfatés, sont loin d'être négligeables dans les conditions des eaux naturelles.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) P. B. Barton, *Research in Geochemistry*, 1959, p. 279.
(2) R. M. Garrels, *Mineral Equilibria*, 1960, p. 175.
(3) G. M. Baasbecking, I. R. Kaplan et D. Moore, *J. Geol.*, 68, 1960, p. 243.
(4) J. D. Hem, *J. Chem. Ing.*, 8, 1963, p. 99.
(5) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°*, 1963.
(6) J. C. James, *Thèse*, Londres, 1947.
(7) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim.*, 123, 1947, p. 529.
(8) R. Näsanen, *Z. Phys. Chem.*, 191, 1942, p. 54.
(9) Hœksira, *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 50, 1933, p. 339.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Reims.*)

IONOSPHÈRE. — *Observations en points conjugués de moyennes latitudes des émissions hydromagnétiques structurées.* Note (*) de Mme **Valeriana Alexandrovna Troïtskaya**, MM. **Roger Gendrin** et **Robert Stefant**, transmise par M. Jean Coulomb.

Dans le cadre des activités de l'Année Internationale du Soleil Calme (A. I. S. C.), nous avons installé à Kerguelen, Port-aux-Français (coordonnées géomagnétiques : 56°5 S et 127°8 E), un dispositif à induction analogue à celui déjà expérimenté dans d'autres stations [(1), (2)], pour l'enregistrement du bruit électromagnétique naturel dans la bande de fréquences 0,1 à 30 Hz. Un équipement identique fonctionnait pendant cette période dans l'hémisphère Nord à Borok (U. R. S. S.) (coordonnées géomagnétiques : 53°2 N et 123°3 E).

Nous disposons ainsi d'enregistrements continus du bruit à la fois sur suiveur de spot et sur bande magnétique défilant à 6 mm/s. En dehors des fréquences de la cavité Terre-ionosphère supérieures à 5 Hz, nous étudierons ici à l'aide de ces observations les micropulsations magnétiques dans la bande de fréquences 0,1 à 5 Hz.

Résultats. — Bien que les stations ne soient pas situées exactement aux deux extrémités d'une même ligne de force, il existe une grande simultanéité dans la présence des émissions reçues dans cette gamme de fréquences. Cette Note traite plus spécialement d'une catégorie d'émissions caractérisée par des trains d'oscillations de fréquence rapidement croissante se répétant dans un certain intervalle de temps T [(3) à (6)], et connues sous le nom d'émissions hydromagnétiques structurées ou de pulsations en perles (15).

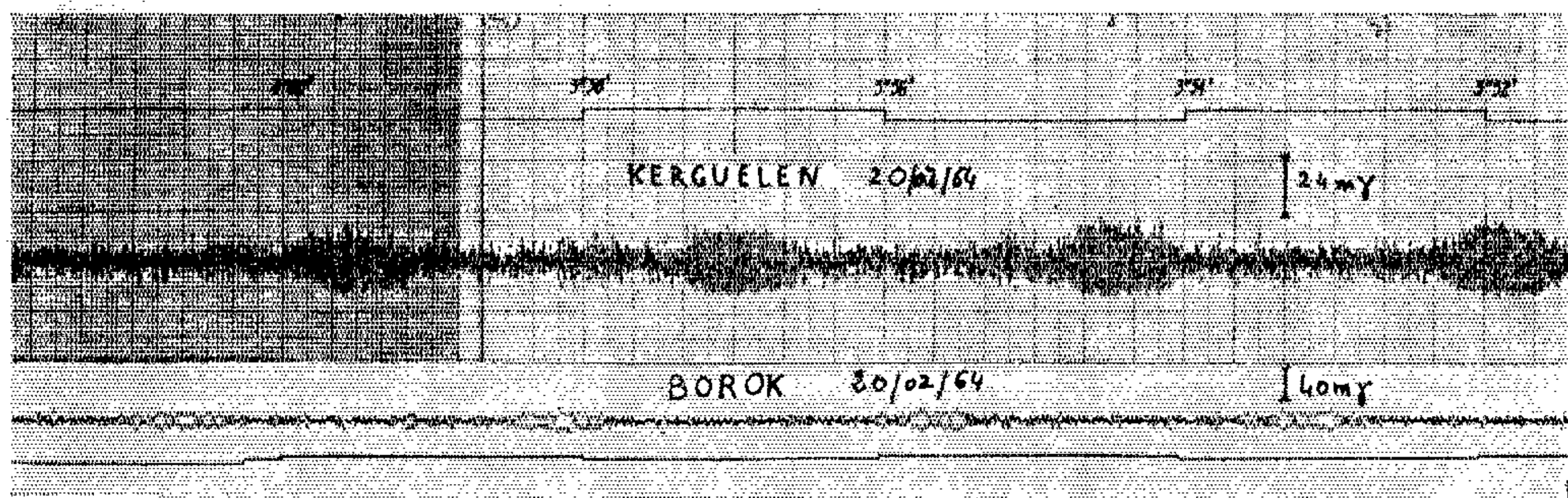


Fig. 1. — Exemples de correspondance sur enregistrement amplitude-temps.
L'enregistrement de Borok a été obtenu de la façon suivante : la bande magnétique est relue à 76 cm/s (multiplication de vitesse : 128). On filtre ensuite par un filtre large bande 20-400 Hz de façon à éliminer les pulsations plus lentes (P. C.). On photographie le tracé sur un oscilloscope à l'aide d'une camera.

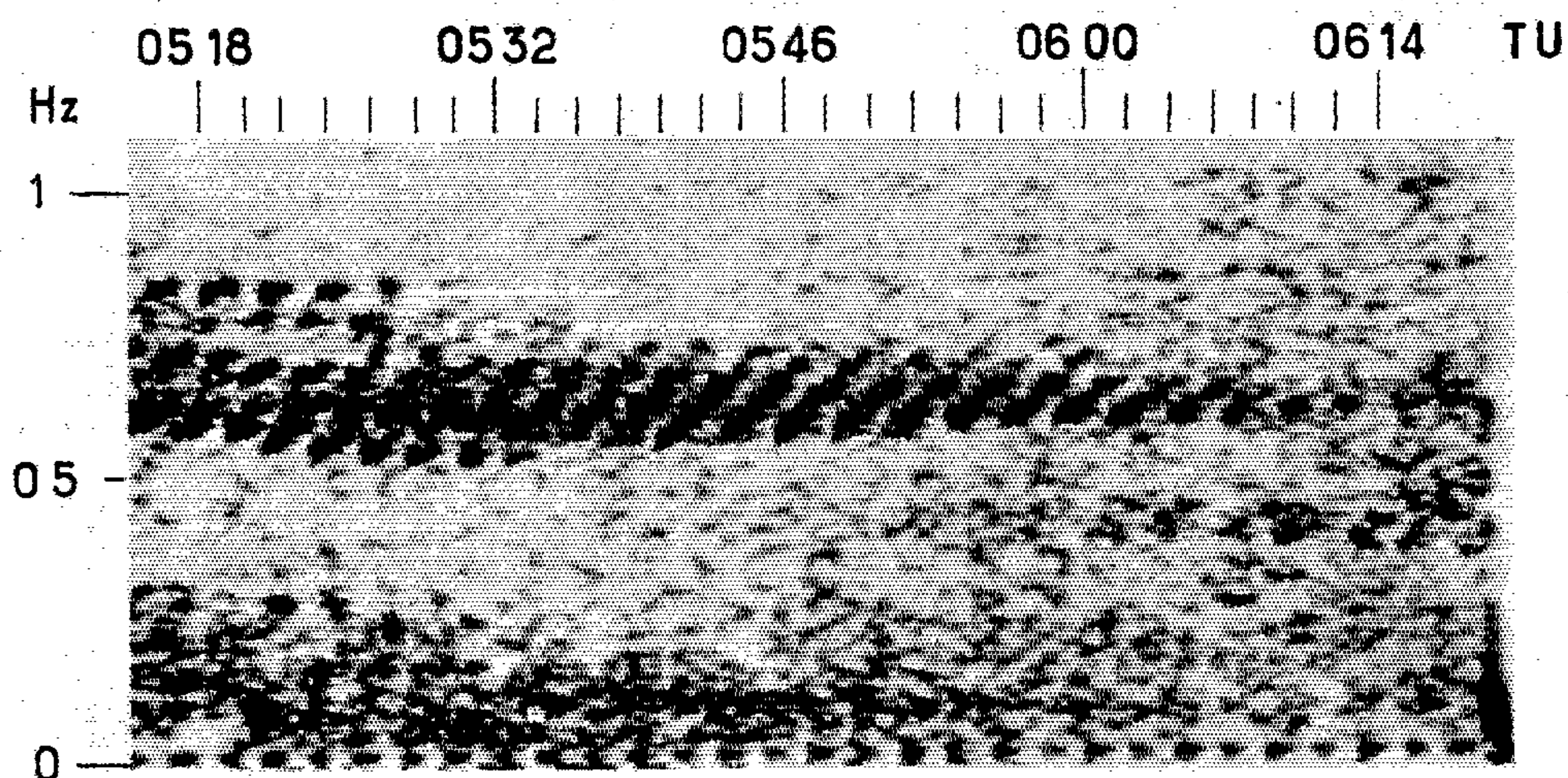
La figure 1 montre un exemple de correspondance entre les enregistrements simultanés sur papier pour les émissions du 20 février 1964 (de 2 à 13 h T. U.). Outre l'extrême régularité des trains qui se répètent ici avec une période de 150 s environ aux deux stations, nous observons un très net décalage des enregistrements dans le temps : les différents maximums se trouvent déphasés dans le temps de 70 s environ. D'autre part, la figure 2 montre le spectre de Fourier de ces émissions entre 5 h 15 m et 6 h 15 m T. U. Si nous appliquons le calque du Sonagramme de Kerguelen sur celui de Borok en faisant coïncider l'échelle des fréquences, et en ajustant l'échelle des temps de façon à obtenir la meilleure coïncidence possible, nous voyons que les différents trains se superposent très exactement. Dans ces conditions, l'échelle des temps de l'enregistrement de Kerguelen se trouve décalée par rapport à celle de Borok d'environ une demie période de répétition, l'erreur commise ici dans l'évolution du déphasage étant de l'ordre de $\pm$ T/10 (*cf.* le tableau où nous avons comparé à la même fréquence, 0,63 Hz, les temps d'émission des différents trains).

T_c Ker.	T_c Bor.	t (Ker.).	t' (Bor.).	$\frac{t-t'}{\frac{T}{2}}-1$.
		05 34 30		+0,26
168		(155)	05 36 10	−0,31
	156	05 37 05	(155)	+0,37
168		(165)	05 38 45	−0,19
	156	05 39 50	(150)	+0,16
148		(145)	05 41 15	−0,18
	148	05 42 15	(145)	+0,12
156		(155)	05 43 40	−0,08
	148	05 44 50	(150)	−0,10
156		(160)	05 46 10	+0,03
	156	05 47 30	(150)	+0,11
168		(160)	05 49 00	−0,14
	156	05 50 10	(165)	+0,22
156		(160)	05 51 45	−0,16
	156	05 52 50	(150)	+0,12
156		(145)	05 54 15	−0,21
	156	05 55 15	(150)	+0,15
156		(150)	05 56 45	−0,23
	168	05 57 45	(150)	+0,07
171		(170)	05 59 15	−0,05
	168	06 00 35	(165)	+0,06
156		(150)	06 02 00	−0,19
	171	06 03 05	(165)	+0,19
171		(175)	06 04 45	−0,11
	156	06 06 00		

Les deux premières colonnes représentent les périodes de répétition calculées (T_c) sur les sonagrammes, en supposant une vitesse de défilement constante sur toute la durée du phénomène.

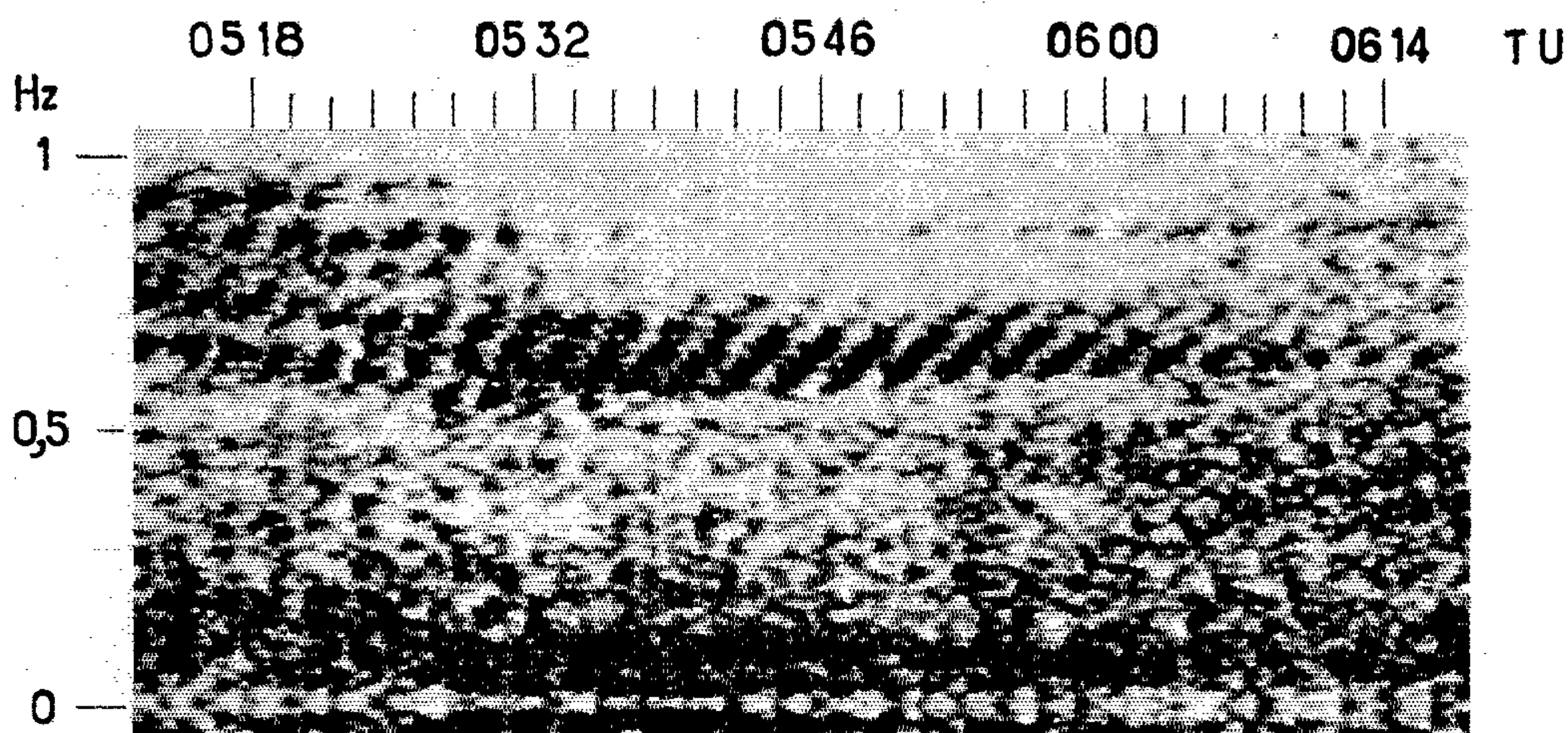
Les deux colonnes suivantes donnent le temps où apparaissent les trains, compte tenu de nos marques de temps (toutes les deux minutes).

Les mêmes opérations effectuées sur les enregistrements du 2 février 1964 (de 0 h à 3 h T. U.), montrent des propriétés identiques. Les trains d'oscillation de l'hémisphère Nord sont décalés dans le temps d'une demie période de répétition T par rapport à leurs correspondants dans l'hémisphère Sud.



KERGUELEN le 20.02.1964

Fig. 2 *a*.



BOROK le 20.02.1964

Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Spectre des perles de Kerguelen et de Borok du 20 février 1964. On remarquera la similitude frappante des différents trains.

Discussion et conclusion. — Des différents modèles mis en jeu pour expliquer la structure fine des émissions [(7), (8), (9)], celui de Jacobs et Watanabe [(10), (11)] semble être celui qui se rapproche le plus des résultats expérimentaux [(12), (13)]. Mais il implique aussi que la fréquence de ces

émissions hydromagnétiques augmente avec la latitude, ce qui est contraire à nos propres résultats expérimentaux ([9]) et à ceux d'autres chercheurs [([3]), ([14])].

(*) Séance du 15 juillet 1964.
([1]) R. GENDRIN et R. STEFANT, *Agard Conference*, Munich, septembre 1962.
([2]) R. STEFANT, *Thèse*, juin 1963.
([3]) L. R. TEPLEY, *J. Geophys. Res.*, 69, 1964, p. 2273-2290.
([4]) L. R. TEPLEY, Scientific Report n° 1 AF-19 (604)-5906, avril 1962.
([5]) R. GENDRIN et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 752.
([6]) J. S. MAINSTONE et R. W. E. MC NICOL, *International Conference on the Ionosphère*, Londres, juillet 1962.
([7]) L. R. TEPLEY et R. C. WENWORTH, *J. Geophys. Res.*, 67, 1964, p. 3317-3333.
([8]) R. R. HEACOCK, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 589-581.
([9]) R. GENDRIN, *Ann. Geophys.*, 19, 1963, p. 197-214.
([10]) J. A. JACOBS et T. A. WATANABE, *J. Atmospheric Terrest. Phys.*, 24, 1962, p. 413-434.
([11]) J. A. JACOBS et T. A. WATANABE, *Planetary Space Sc.*, 11, 1963, p. 869-878.
([12]) J. E. LOKKEN, J. A. SHAND et C. S. WRIGHT, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 789-794.
([13]) K. YANAGIHARA, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 3383-3397.
([14]) R. SCHLICH, *Ann. Géophys.*, 19, n° 4, 1963, p. 347-355.
([15]) V. A. TROÏTSKAYA, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 5-18.

(*Groupe de Recherches Ionosphériques, Issy-les-Moulineaux, Seine et Institut de Physique du Globe, Moscou.*)

BOTANIQUE. — *Recherches cytologiques sur le développement de la microspore en grain de pollen chez* Podocarpus nagi (*R. Br.*). Note (*) de Mme **Évelyne Hodcent**, présentée par M. Roger Heim.

Le fait qu'après individualisation de la cellule reproductrice les deux cellules prothalliennes du gamétophyte ♂ de *Podocarpus nagi* sont capables de se diviser une et même deux fois est interprété comme un cas de surévolution. De l'intérieur vers l'extérieur, le gamétophyte ♂ de *P. nagi* est protégé par deux enveloppes d'origine endogène et deux autres d'origine exogène, l'édification de ces dernières semblant en rapport étroit avec la libération, par les cellules du tapis, d'un grand nombre de particules.

A notre connaissance, aucun auteur n'avait étudié l'ontogénèse du grain de pollen de *P. nagi*, Conifère dioïque originaire du Japon.

Le gamétophyte ♂ de la plupart des Podocarpacées est caractérisé par la multiplicité des noyaux prothalliens, cette particularité, considérée comme un trait archaïque, se rencontrant également chez les Araucariacées [*cf.* Hodcent [1]].

Des cônes ♂ de *P. nagi* ont été cueillis le 6 juin 1963, sur des arbres du jardin de la villa Thuret à Antibes (Alpes-Maritimes). Les observations ont été faites sur du matériel vivant et sur des cônes fixés au Helly.

Après dissociation de la tétrade, chaque microspore (*fig.* 1, *j*) subit une augmentation du volume sans synthétiser de cytoplasme : ce phénomène de croissance est accompagné, et probablement provoqué, par la formation à l'intérieur de la microspore, d'une vacuole (*fig.* 1, *l*) bien visible après une coloration au Rouge neutre. Puis, le cytoplasme de la microspore commence à se synthétiser, fractionnant la vacuole centrale en vacuoles plus petites (*fig.* 1, *a*). C'est à partir de ce stade que le noyau entre en division (*fig.* 1, *m*); il se forme deux cellules inégales (*fig.* 1, *b*) : la plus petite, appelée P_1, est la première cellule prothallienne et localise le pôle prothallien; la seconde, qui coiffe P_1 et situe le pôle reproducteur, est appelée I_1 : c'est la première cellule intermédiaire, ainsi nommée parce que sa descendance comportera des éléments végétatifs et d'autres reproducteurs. La cellule I_1 se divise en deux cellules inégales (*fig.* 1, *c*) : P_2, deuxième cellule prothallienne, qui s'applique contre la cellule P_1 et I_2, deuxième cellule intermédiaire. De la division de I_2 sont issues la cellule végétative V et la cellule reproductrice R qui s'applique sur P_2 (*fig.* 1, *d*). Quatre cas peuvent alors se présenter : P_1 et P_2 ne se divisent pas (*fig.* 1, *f*); P_2 seule se divise (*fig.* 1, *g*); P_1 et P_2 subissent toutes deux une division produisant quatre cellules prothalliennes (*fig.* 1, *e*), ce cas étant le plus courant; beaucoup plus rarement, nous avons rencontré des grains à cinq cellules prothalliennes (*fig.* 1, *i*), dont la position respective impliquait que la cinquième cellule provenait de la division,

effectivement observée, d'une cellule fille de P_2. La cellule R se divise : l'un des noyaux produits, le noyau-socle So, reste libre à l'intérieur de la cellule V et occupe une position marginale (*fig.* 1, *e*); l'autre, s'entourant de cytoplasme plus dense et d'une membrane, forme la cellule spermatogène Sp, fréquemment encastrée entre les cellules filles de P_2.

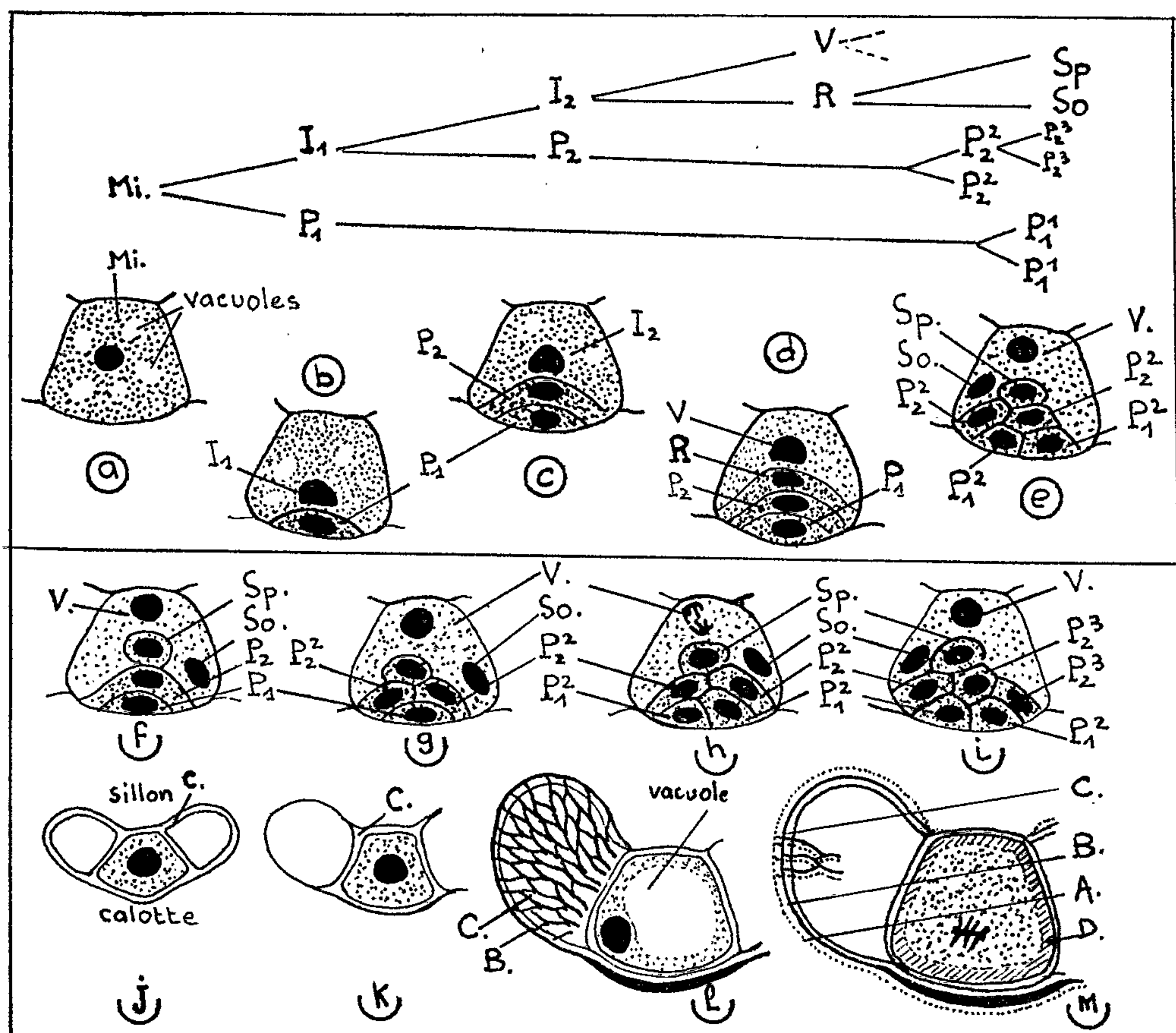


Fig. 1 (G × 800). — *En haut,* filiation nucléaire habituelle du gamétophyte ♂ de *Podocarpus nagi*; *a, b, c, d, e,* aspects cytologiques des stades correspondants; *f,* non-division de P_1 et P_2; *g,* division de P_2 uniquement; *h,* division exceptionnelle de V; *i,* grain de pollen à cinq cellules prothalliennes; *j, k, l, m,* stades successifs de l'édification des enveloppes polliniques; A, « ectexine »; B, « mésexine »; C, « endexine »; D, intine; I_1 et I_2, cellules intermédiaires; P_1 à P_2^3, cellules prothalliennes; R, cellule reproductrice; So, noyau-socle; Sp, cellule spermatogène; V, cellule végétative.

Un cas a même été observé où le noyau végétatif V était en division (*fig.* 1, *h*). Dans les grains mûrs, les cloisons limitant les cellules prothalliennes disparaissent, tandis que celle qui individualise la cellule spermatogène persiste.

Si l'on s'en réfère à l'interprétation surévolutive de Gaussen [2] à laquelle nous nous sommes ralliée à propos de la généalogie nucléaire du pollen d'*Araucaria columnaris* [1], les quatre ou cinq cellules prothal-

liennes de *P. nagi*, situeraient cette espèce au début de la remontée surévolutive (*fig.* 2, 1) entre *P. nivalis* et *P. totarra*.

Le grain de pollen mûr est protégé par plusieurs enveloppes dont l'édification débute au stade où les tétraspores sont encore associées. A l'intérieur de la membrane sporocytaire, chaque microspore est isolée de ses trois sœurs par une paroi C relativement épaisse, d'aspect homogène,

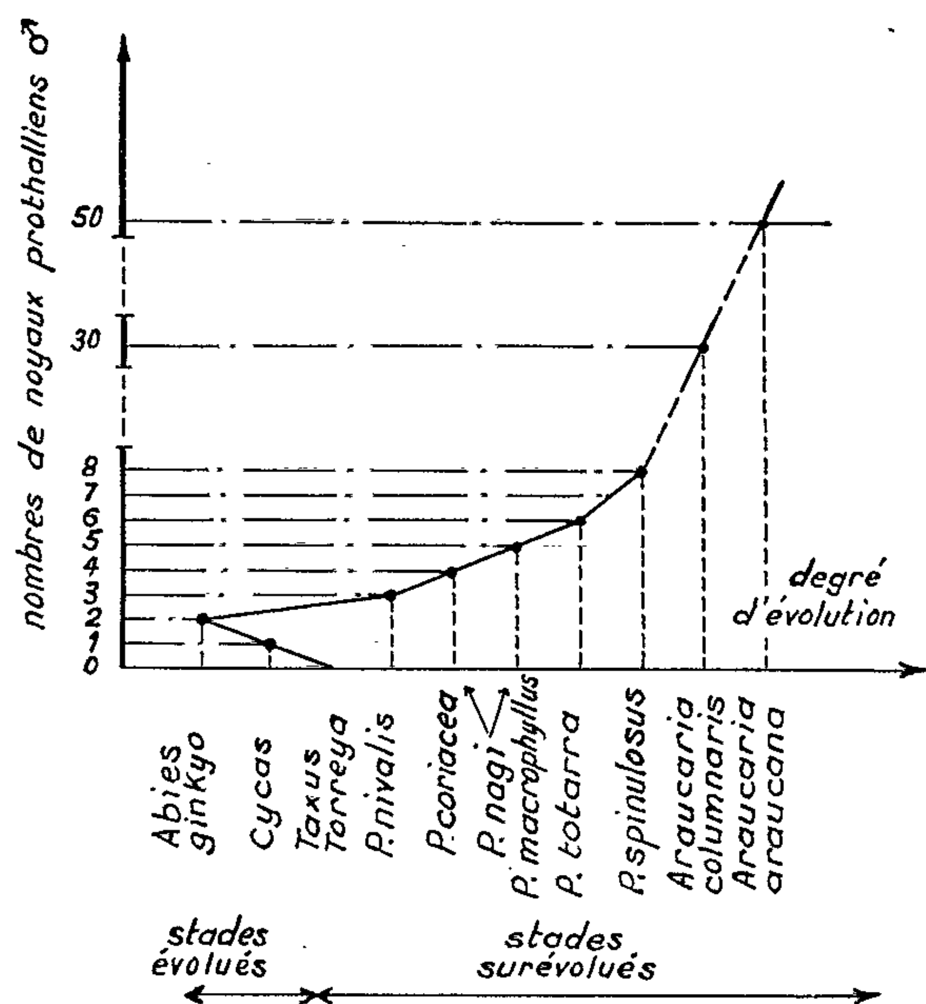


Fig. 2, 1.

Enveloppes	Epaisseur	Réactions tinctoriales N.S.	S. B. M.	Ph. Ch.	Substances constituantes	Interprétation
tapis		+ + +	rose et bleu	nulle		
A	0,5 µ	+ + +	bleu +++	nulle	cellulose + lipides	exine
B	1,5 µ (au niveau de la calotte)	+ +	rose	nulle	cutine + lipides	mesexine
C	1. µ	+ + +	bleu +++	nulle	cellulose + lipides	endexine
D	3	+	bleu +	nulle	cellulose + lipides	intine

Fig. 2, 2.

Fig. 2. — 1, interprétation du degré évolutif de diverses Plantes en relation avec le nombre de leurs noyaux prothalliens ♂; 2, quelques caractéristiques des enveloppes polliniques de *P. nagi*; de l'extérieur vers l'intérieur du gamétophyte, les couches sont désignées par les lettres A, B, C, D (cf. *fig.* 1, *j*, *k*, *l*, *m*).

intéressant le corps et les ballonnets (*fig.* 1, *j*). Après dissociation de la tétrade, cette enveloppe s'amincit au niveau des ballonnets en même temps que ceux-ci se distendent (*fig.* 1, *k*); au niveau du corps pollinique, seules ses surfaces externe et interne prennent des colorants, la zone intermédiaire demeurant incolore. Au moment où une vacuole apparaît au sein du gamétophyte ♂, celui-ci s'entoure d'une seconde couche protectrice B (*fig.* 1, *l*) : absente au niveau du sillon (c'est-à-dire au pôle reproducteur), elle est d'épaisseur maximale au niveau de la calotte (c'est-à-dire au pôle prothallien) et recouvre les ballonnets d'une sorte de réticule.

Ensuite, entre le protoplasme du jeune gamétophyte et la première enveloppe formée C, apparaît une nouvelle couche D plus épaisse que toutes les autres (*fig.* 1, *m*). Pendant ce temps, l'ensemble du grain se revêt extérieurement d'une dernière pellicule A, sauf au niveau du sillon (*fig.* 1, *m*). Le tableau de la figure 2 (2) résume les caractéristiques de ces enveloppes. A partir du moment où s'édifient les couches A et B, les cellules du tapis se désagrègent dans la cavité du sac pollinique en une grande quantité de particules. Les colorations ont sur celles-ci les mêmes effets que sur les enveloppes A et B du gamétophyte au fur et à mesure de leur édification (*fig.* 2, 2) : il y aurait donc lieu de penser que ces deux couches sont formées par dépôts successifs des particules issues des cellules tapétales.

Ainsi, le grain de pollen de *P. nagi* comporte quatre enveloppes : les deux plus internes sont d'origine endogène et les deux périphériques vraisemblablement d'origine exogène. En nous référant à la terminologie de Martens et Waterkeyn [3] à propos des enveloppes polliniques de *Pinus*, nous assimilons la couche D à l' « intine », C à l'« endexine », puisqu'elle constitue la base des ballonnets, B à la « mésexine » et A à l'« ectexine ».

(*) Séance du 29 juin 1964.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 489.

(2) *Précis de Botanique*, 1963, 1039 pages.

(3) *La Cellule*, 72, n° 2, 1962, p. 173-222.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Processus d'induction ou d'adaptation auxines-oxydasiques.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

On sait qu'une des conséquences importante d'un prétraitement *in vivo* d'organes végétaux par de l'acide β-indolylacétique (ABIA) est d'accroître notablement leur activité auxines-oxydasique *in vitro*. Cette stimulation des enzymes qui contrôlent le catabolisme auxinique [1] est d'autant plus grande que la concentration de l'ABIA employé pendant le prétraitement est plus élevée [2].

Pour certains chercheurs [3], il y aurait synthèse adaptative des auxines-oxydases à la suite d'un prétraitement à l'ABIA. Nous pensons plutôt que cette adaptation correspondrait à une levée d'inhibition des systèmes enzymatiques contrôlant la dégradation de l'ABIA [4]. Une telle hypothèse, confirmée par l'utilisation de certains effecteurs (le 2.4-dichlorophénol notamment), a été vérifiée récemment [[5], [6]]. De plus, l'emploi de chélateurs indique qu'il s'agit bien d'un processus de levée d'inhibition enzymatique et non d'une synthèse d'enzymes nouvelles [7].

Aujourd'hui, il semble que le terme même d'induction doit être réservé à la mise en activité d'une enzyme qui n'existait pas dans la cellule, faute d'un inducteur approprié; c'est du moins ce qui a été suggéré à la suite des recherches entreprises sur les β-galactosidases en particulier [8]. Dans le cas des auxines-oxydases, il n'est question réellement que d'une augmentation de l'activité enzymatique, à la suite d'un prétraitement par le substrat. Il ne s'agit donc pas en fait d'une *induction* au sens actuellement et généralement admis, mais d'une réelle *adaptation*.

La technique d'extraction des systèmes auxines-oxydasiques ainsi que la méthode colorimétrique de dosage de leur activité ont été exposées ailleurs [[9], [10]]. Dans le présent travail, nous nous bornerons à examiner :

a. l'activité auxines-oxydasique d'extraits de racine du *Lens culinaris* prétraités par une solution d'ABIA (1, 10 et 100 μg/ml) pendant 20 et 60 mn (*fig.* 1);

b. l'activité auxines-oxydasique d'extraits de racine du *Lens culinaris* traités par le 2.4-dichlorophénol (1.10^{-5}M) en fonction de la durée d'incubation enzymatique (*fig.* 2).

Dans les deux cas, l'activité auxines-oxydasique est exprimée en microgrammes d'ABIA détruit pour 100 mg de poids frais.

Ainsi que le montre la figure 1, l'activité auxines-oxydasique est nettement stimulée par un prétraitement à l'ABIA et ceci d'autant plus que la concentration de l'ABIA employée est plus forte et que la durée du prétraitement est plus grande.

On remarquera, d'autre part, en étudiant les résultats donnés dans la figure 2, que le 2.4-dichlorophénol — pratiquement sans action sur la destruction non enzymatique de l'ABIA — stimule l'activité des auxines-oxydases et réduit considérablement la phase de latence de ces enzymes.

Il apparaît donc clairement que les processus d'adaptation auxines-oxydasique, qui se manifestent lorsque ces enzymes sont mises préalablement en contact avec de l'ABIA, sont dus à une levée d'inhibition des auxines-oxydases déjà présentes dans les tissus.

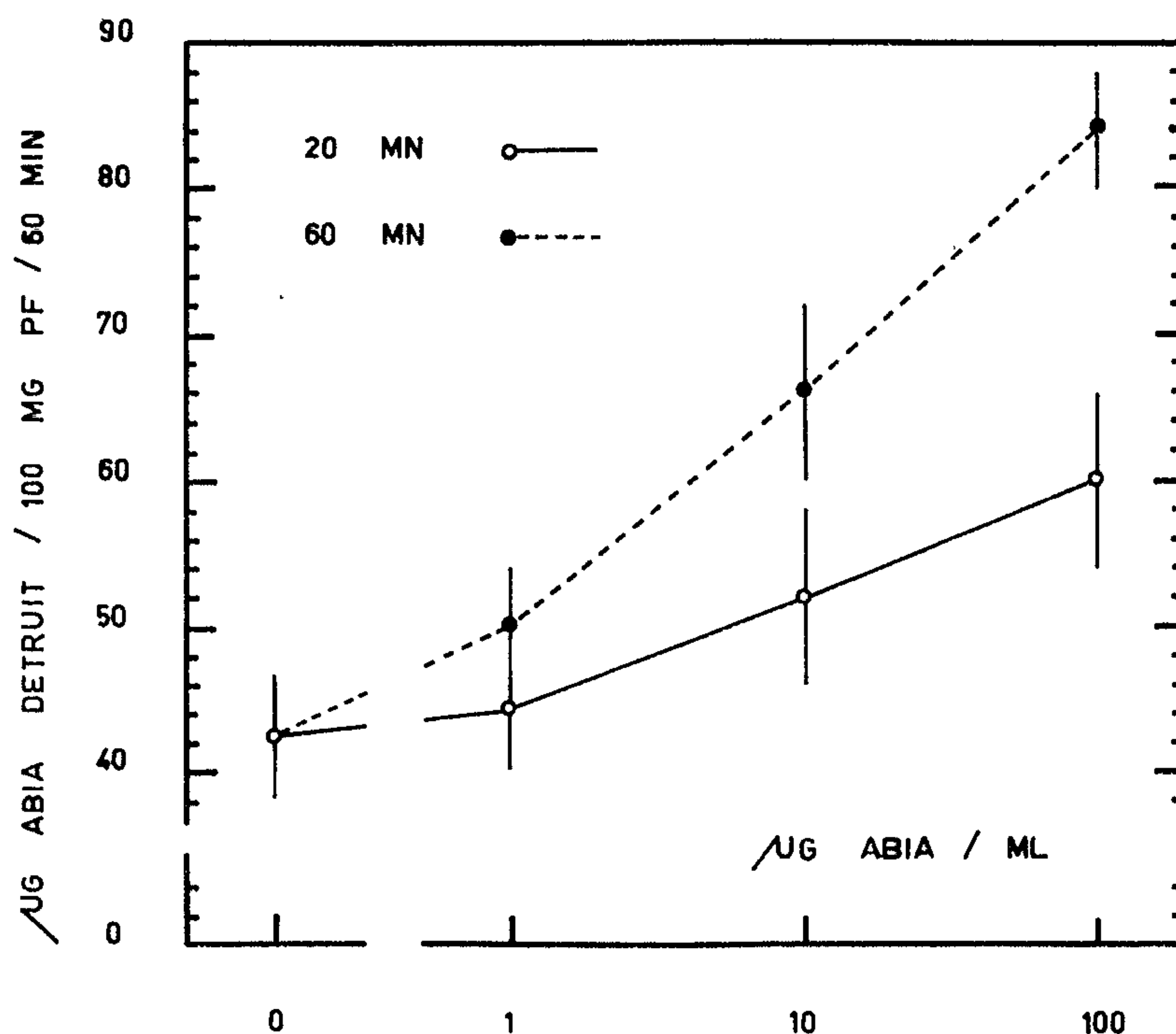


Fig. 1. — Stimulation de l'activité auxines-oxydasique d'extraits de racines du *Lens* à la suite d'un prétraitement à l'ABIA (diverses concentrations : 1, 10 et 100 µg/ml) de 20 à 60 mn.

Concentration de l'extrait : 39,7 mg de poids frais par millilitre.
Concentration initiale d'ABIA : 50 µg/ml, solution active.
Incubation enzymatique : 60 mn.

On peut rendre compte de ces phénomènes en suggérant un schéma dont les symboles sont identiques à ceux qu'on utilise dans l'analyse biocinétique [11].

Les auxines-oxydases existeraient sous deux formes : E_L : enzymes libres; E_I : enzymes inhibées.

Le contenu enzymatique (enzymes totales : E_T) serait alors exprimé par l'équation des concentrations :

$$[E_T] = [E_L] + [E_I].$$

En supposant que le taux en enzymes ne change pas, on voit que la concentration des enzymes libres ne dépend que de celle des enzymes inhibées :

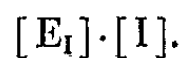
$$[E_L] = [E_T] - [E_I].$$

L'activité auxines-oxydasique peut être exprimée par l'équation suivante :



$$[E_L] + [ABIA] \rightleftharpoons \underbrace{[E_L]\cdot[ABIA]}_{\text{Complexe}} \rightarrow \underbrace{[E_L] + [P] + \ldots + [S]}_{\text{Produits dégradés}}.$$

L'inhibition est assurée par la formation d'un complexe du type :



$$[E_I]\cdot[I].$$

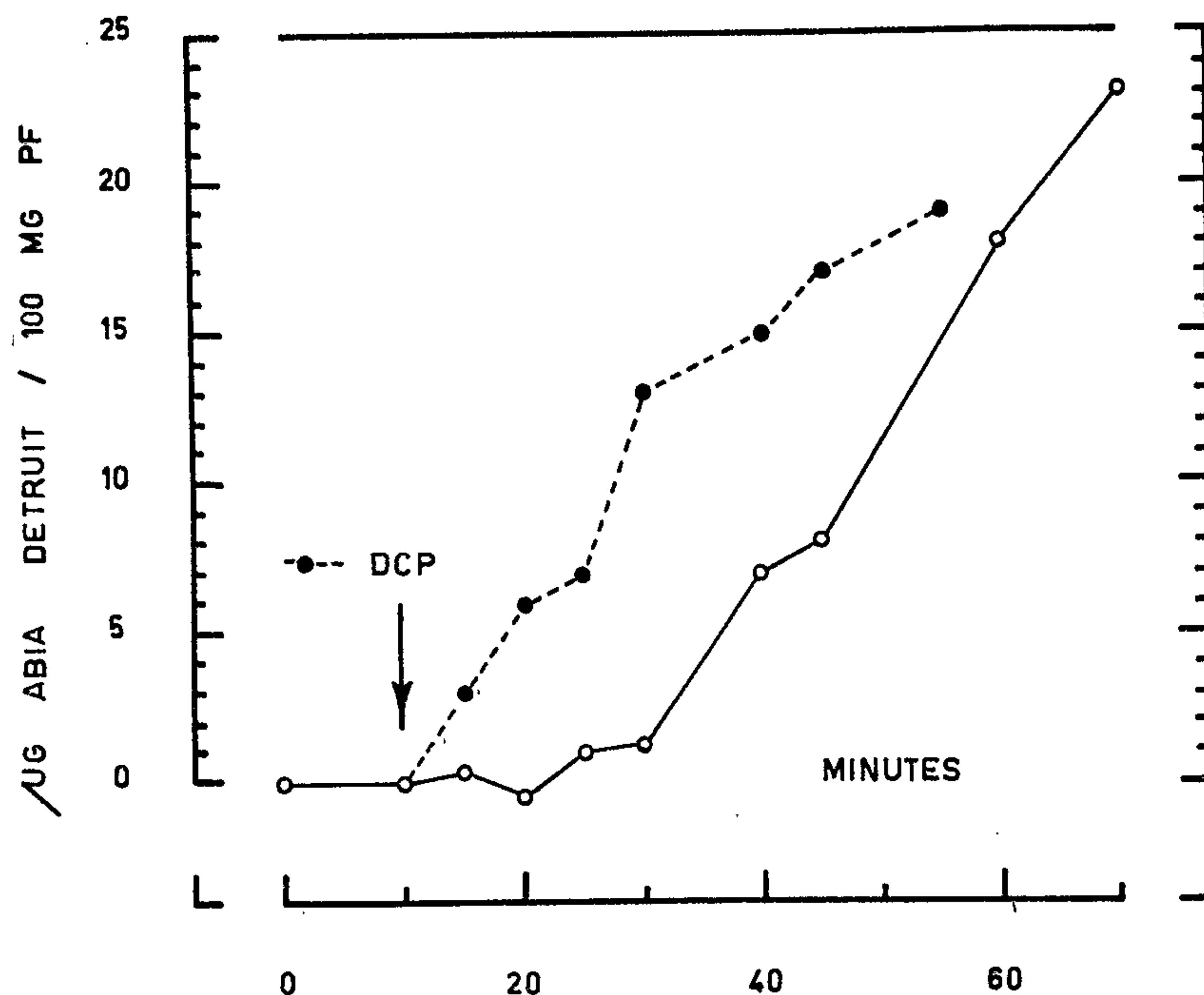


Fig. 2. — Action du 2.4-dichlorophénol (DCP : $1{,}10^{-5}$ M) sur l'activité auxines-oxydasique d'extraits de racines du *Lens*. L'activité enzymatique est exprimée en fonction de la durée d'incubation.

Concentration de l'extrait : 14,6 mg de poids frais par millilitre.
Concentration initiale d'ABIA : 25 µg/ml, solution active.

Un prétraitement par l'ABIA, comme aussi l'intervention de divers effecteurs auxines-oxydasiques [12] — dont le 2.4-dichlorophénol — peut réduire la concentration de ce complexe et, par suite, diminuer celle des enzymes inhibées (E_I). Il y aurait donc augmentation du taux en enzymes libres (E_L) et finalement accroissement de l'activité auxines-oxydasique. Ce processus serait donc typiquement un phénomène d'adaptation et non pas d'induction enzymatique, si l'on s'en tient aux définitions actuellement admises.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) P.-É. PILET, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.

(2) P.-É. PILET, *Plant growth regulation*, Fourth int. Conf. Boyce Thompson Inst., Iowa Press, Ames, 1961, p. 167.

(3) A. W. GALSTON et L. DALBERG, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 373.

(4) P.-É. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 66, 1959, p. 450.

(5) P. A. SIEGENTHALER, *Thèse*, Lausanne, 1963.

(6) A. BELHANAFI, *Thèse*, Lausanne, 1964.

(7) A. BELHANAFI et P.-É. PILET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3461.

(8) F. JACOB et J. MONOD, *J. Cold Spring Harbor Symp. on quantitative Biol.*, 26, 1961, p. 193.

(9) P.-É. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

(10) P.-É. PILET et G. COLLET, *Méthode d'analyse du catabolisme auxinique*, Ch. Zwahlen impr., Lausanne, 1962.

(11) M. DIXON et E. C. WEBB, *Enzymes*, Longmans, Londres, 2e édit., 1964.

(12) TH. GASPAR, P.-É. PILET et M. BASTIN, *Physiol. vég.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
de l'Université de Lausanne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur la tubérisation de la Pomme de terre.* Note (*) de M. **Ricardo Tizio** [1], transmise par M. Roger Gautheret.

Les gibbérellines participent au contrôle de la tubérisation de la Pomme de terre. Elles provoquent un retard qui est en rapport avec leur concentration dans les feuilles de la plante ou dans le milieu nutritif (lorsqu'il s'agit de fragments de tiges cultivés *in vitro*). Le contrôle de la tubérisation doit faire intervenir une interaction entre les gibbérellines et le stimulus de la tubérisation.

D'après les travaux de Gregory [3] et Chapman [2], il semble que la tubérisation de la Pomme de terre résulte de l'action d'un hypothétique facteur synthétisé au-dessous d'un certain éclairement journalier. Si la photopériode n'est pas favorable, le phénomène de tubérisation est retardé ou inhibé, d'une manière variable selon la durée d'exposition et les variétés de Pommes de terre.

On constate d'autre part une relation étroite entre la longueur du jour et la teneur en gibbérellines des feuilles; cette teneur est faible en jours courts [Okazawa ([8])], mais devient beaucoup plus forte quand les jours s'allongent [Lockhart ([6]), Okazawa ([8])]. D'autre part, il a été possible d'empêcher la tubérisation de plantes placées en jours courts en pulvérisant des solutions d'acide gibbérellique sur le feuillage [Okazawa ([7])]. On a enfin constaté que des tubercules germés possèdent plus de gibbérellines que des tubercules ayant achevé leur incubation et dont les germes sont par conséquent sur le point de donner de nouveaux tubercules [Okazawa ([8])].

Ces divers résultats suggèrent que les gibbérellines pourraient intervenir dans le contrôle de la tubérisation en interférant par exemple avec le stimulus qui la provoque [Okazawa et Chapman ([9])]. Ceci doit être d'ailleurs rapproché du fait [Tizio ([10]), ([11])] que le système radiculaire semble synthétiser un facteur qui retarde la tubérisation de fragments de tiges cultivés *in vitro*.

Les expériences que nous allons examiner à présent ont eu pour objet de permettre d'analyser le rôle des gibbérellines dans la tubérisation, d'éprouver leur interaction éventuelle avec les auxines et d'obtenir des précisions supplémentaires sur la nature des facteurs élaborés par les racines et qui retardent la formation des tubercules.

Les techniques employées, les conditions de travail et de culture ont été les mêmes que celles utilisées précédemment [Tizio ([10])].

L'examen de la figure 1 montre qu'en absence d'acide indolylacétique (AIA) l'acide gibbérellique (AG) modifie la tubérisation et que cette modification est en rapport étroit avec la concentration employée.

On peut même empêcher complètement toute tubérisation à la dose de 10^{-5}. Les fragments de tiges cultivés en présence de cette dose d'acide gibbérellique n'ont pas manifesté ce phénomène, même après dix mois

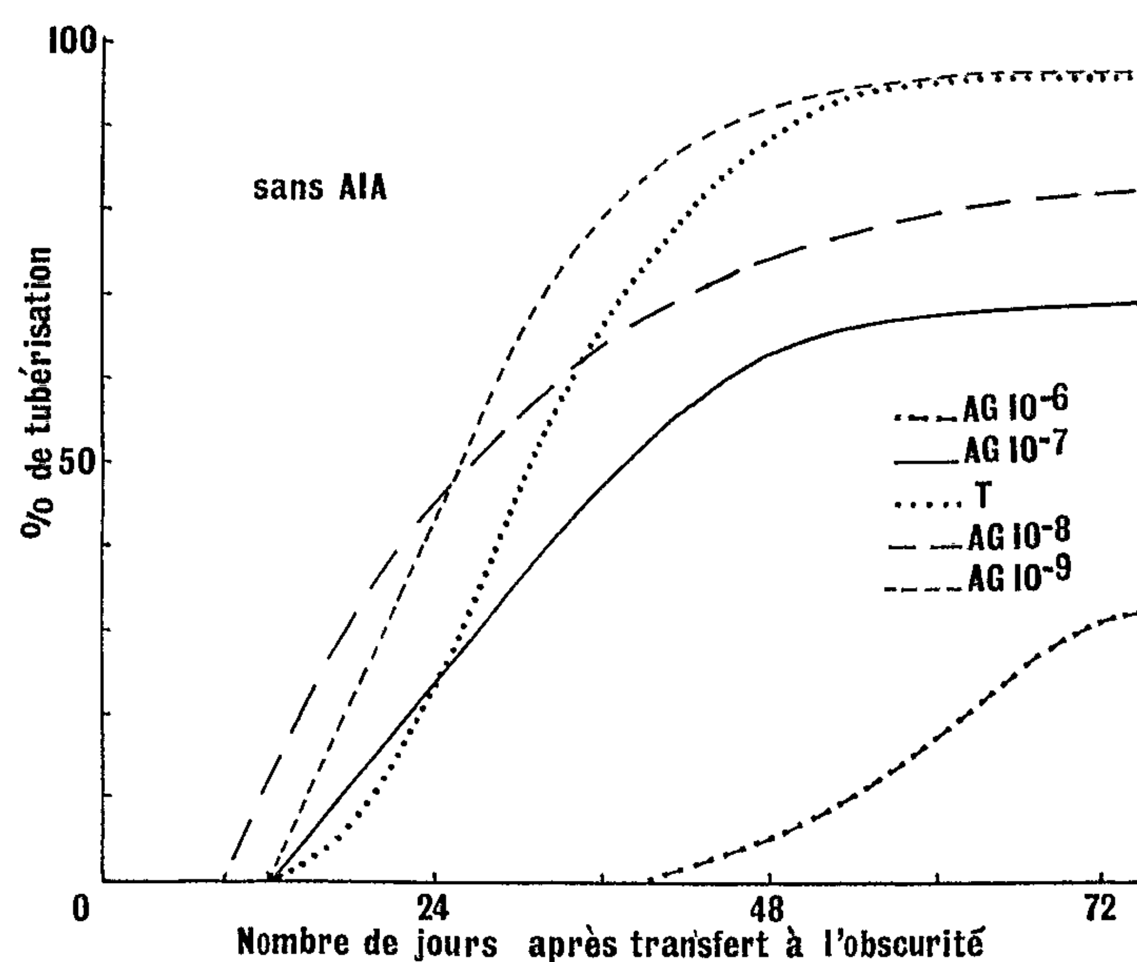


Fig. 1. — Action de l'acide gibbérellique (AG) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

de culture. Il faut remarquer que le nombre et la longueur des tiges stolonifères et le nombre de leurs ramifications varient dans le même sens que la dose de gibbérelline, sauf pour 10^{-5}, concentration qui provoque

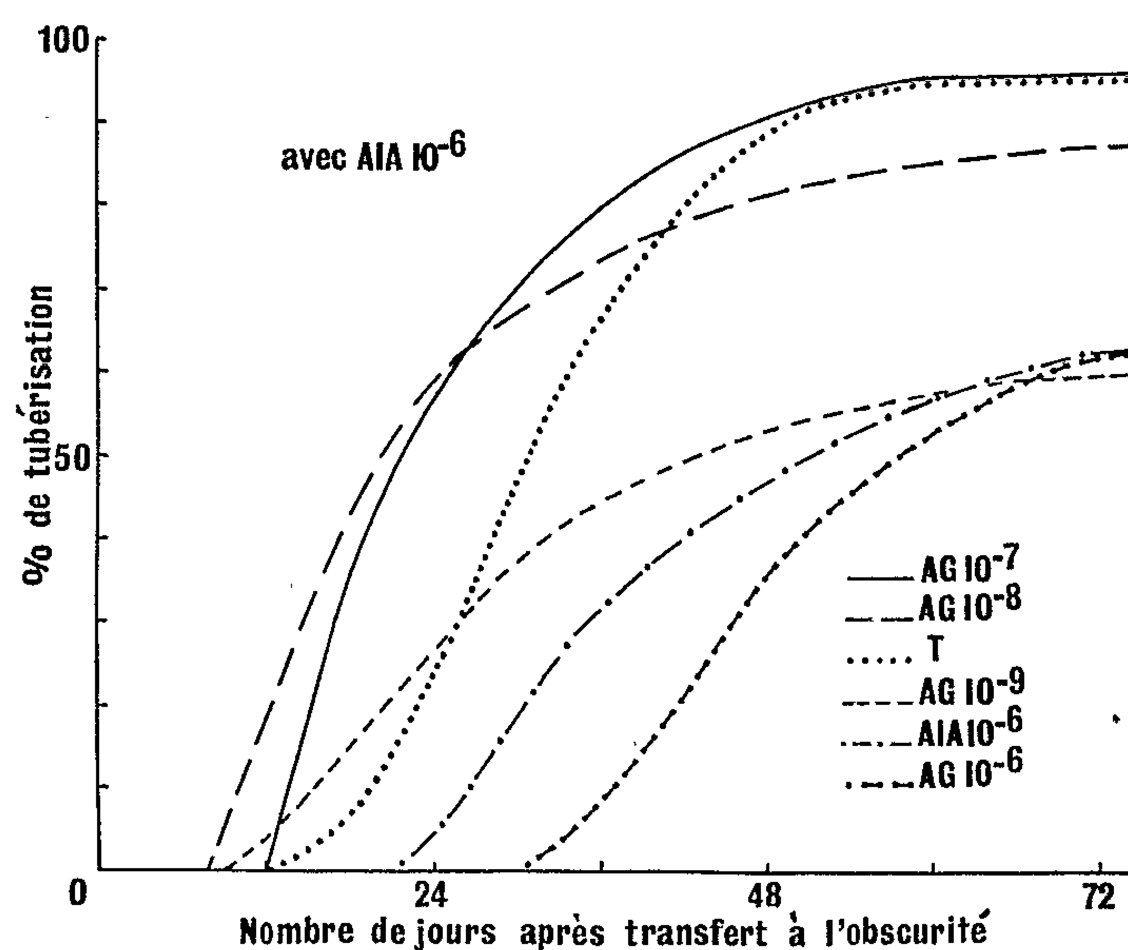


Fig. 2. — Action conjuguée de l'acide gibbérellique (AG) et de l'acide indolylacétique (AIA) sur la tubérisation de fragments de tiges de Pomme de terre cultivés *in vitro*.

une certaine inhibition. D'autre part, on constate aussi [Lippert et coll. ([4])] que, peu après la formation des tubercules, ces tubercules néoformés germent et que la plupart d'entre eux tubérisent ensuite.

Le comportement des segments de tiges avec les différentes dose d'acide gibbérellique (tubérisation, nombre de stolons, modalité de leur croissance, dissociation de la base des fragments) est semblable à celui d'explantats dont on a stimulé la rhizogenèse et chez lesquels on a provoqué corrélativement des retards variables de la tubérisation [Tizio, ([10]), ([11])]. Ceci semble indiquer que le facteur d'origine radiculaire qui influence la tubérisation possède certaines propriétés des gibbérellines.

Si l'on ajoute au milieu de culture à la fois de l'acide gibbérellique et de l'acide indolylacétique, les phénomènes sont plus complexes que précédemment (*fig.* 2). Dans le cas où l'action rhizogène de l'auxine n'est pas inhibée par l'acide gibbérellique (10^{-9}), le retard de la tubérisation dépend de l'importance du système radiculaire par rapport au témoin sans auxine. Toutefois, des doses de 10^{-8}, 10^{-7} et 10^{-6} d'acide gibbérellique augmentent parfois la précocité de la tubérisation bien que le système radiculaire ne soit pas influencé par rapport aux témoins (tableau I et *fig.* 2).

TABLEAU I.

Nombres moyens et poids moyens des racines formées par explantat.

	Sans acide indolylacétique. Acide gibbérellique.						Acide indolylacétique 10^{-6}. Acide gibbérellique.					
	0.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	0.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.
Nombre de racines principales........	5	5	6	7	6	4	18	17	13	11	7	4
Poids du système radiculaire (mg)......	9	18	24	37	29	23	73	55	37	11	20	5

Ces résultats suggèrent la possibilité de phénomènes d'antagonisme entre le facteur radiculaire doué de propriétés gibbérelliques, et l'acide gibbérellique lui-même et ces phénomènes d'antagonisme pourraient contrôler la tubérisation.

Ceci conduit à remarquer que la pomme de terre est capable de synthétiser des substances semblables aux gibbérellines [Hayashi et coll. ([4])] et l'on peut donc se demander si ces gibbérellines naturelles dont les structures chimiques sont assez voisines ne risquent pas comme les auxines et leurs analogues structuraux d'être antagonistes. Des essais complémentaires seront nécessaires pour élucider cette question. Pour le moment, on peut affirmer qu'il ne peut y avoir un facteur unique spécifique de la tubérisation. Ce facteur, s'il existe, doit agir en association avec plusieurs autres substances comme les auxines et les gibbérellines.

(*) Séance du 27 juillet 1964.
(1) Boursier du Conseil National de la Recherche scientifique et technique, Argentine.
(2) H. W. CHAPMAN, *Physiol. Plant.*, 11, 1958, p. 215.
(3) L. E. GREGORY, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281.
(4) F. HAYASHI, S. BLUMENTHAL-GOLDSCHMIDT et L. RAPPAPORT, *Plant Phys.*, 37, 1962, p. 774.
(5) L. F. LIPPERT, L. RAPPAPORT et H. TIMM, *Plant Phys.*, 33, 1958, p. 132.
(6) J. A. LOCKHART, *Plant Phys.*, 32, 1957, p. 204.
(7) Y. OKAZAWA, *Proc. Crop. Sc. Soc. Japan*, 28, 1959, p. 129.
(8) Y. OKAZAWA, *Proc. Crop. Sc. Soc. Japan*, 29, 1960, p. 121.
(9) Y. OKAZAWA et H. W. CHAPMAN, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 413.
(10) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 428.
(11) R. TIZIO, *Comptes rendus*, (à paraître).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Thermopériodisme et tubérisation chez le Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, transmise par M. Roger Gautheret.

Sur le Crosne du Japon, la tubérisation des pousses peut être facilement obtenue à l'obscurité, quand les tubercules mères subissent 7-12 semaines de température relativement élevée (20° minimum), suivies d'un transfert à température fraîche (voisine de 15°).

Les tubercules de crosnes du Japon en état de dormance partielle (récoltés en octobre-novembre) donnent, à l'obscurité, à 15°, une pousse tubérisée (entre-nœuds courts et renflés) (1). Cette aptitude au « boulage » disparaît (2) quand les tubercules subissent, avant d'être placés à 15°, une période de 8-10 semaines à 5°. Elle disparaît également (3) quand les tubercules sont placés directement à une température supérieure à 25°; mais la croissance normale enregistrée dans ces conditions ne se maintient pas, après transfert à 15°; elle fait alors place à une nouvelle phase de tubérisation.

Nous avons interprété ces faits de la manière suivante :

— à 5°, l'aptitude à la tubérisation peut être complètement éliminée, ce qui conduit ensuite, à 15°, à une croissance normale;

— à température élevée, l'aptitude à la tubérisation est simplement masquée, et la croissance tubérisée peut donc réapparaître, après transfert à 15°.

Les chercheurs qui ont étudié l'influence de la température sur la tubérisation (Pomme de terre, Topinambour) peuvent être rattachés à deux groupes principaux : les uns [Madec et Perennec (4), Claver (5), etc.] ont surtout insisté sur le rôle favorable d'une température relativement élevée (notion d'incubation de Madec et Perennec); les autres ont mis en évidence l'action positive des températures moyennes, voisines de 15° [Gregory (6), Courduroux (7), Bodlaender (8)].

Tenant compte, d'une part de ces deux séries de conclusions, d'autre part de nos propres résultats concernant le « boulage » du Crosne du Japon, nous avons été amené à penser que nous pourrions obtenir aisément la tubérisation de cette espèce, en soumettant des tubercules non bouleurs (récoltés en février) à une succession de température élevée (20° minimum) et de température fraîche (environ 15°).

L'expérimentation, dont les résultats sont exposés ci-dessous, confirme pleinement cette hypothèse. Elle montre en outre que la formation d'entre-nœuds courts, au sommet des pousses, peut être considérée comme une transition vers la tubérisation.

A. *Influence de la température initiale.* — Récoltés le 25 février 1964, les crosnes sont placés dans de la vermiculite humide, la zone apicale

émergeant du substrat pour faciliter l'observation du développement des tiges.

A partir du 2 mars, les différentes séries (16 tubercules) subissent les conditions de température suivantes :

— température continue relativement élevée : 20° (± 1°), 21° (± 1°), 24° (± 1°);

— température fraîche continue : 15° (± 1°);

— température, soit de 24°, soit de 21°, pendant 3, 4 ou 7 semaines, avant transfert à 15°, les séries correspondantes étant désignées par : 24_3 15; 24_4 15; 24_7 15; et 21_3 15; 21_4 15; 21_7 15; température de 20°, pendant 3, 6 ou 12 semaines, avant transfert à 15°, ces séries étant désignées par : 20_3 15; 20_6 15; 20_{12} 15.

Dans nos statistiques, nous avons réparti les tubercules en trois catégories :

— ceux dont les pousses sont entièrement normales;

— ceux dont les pousses sont dites « courtes », parce que leurs entre-nœuds terminaux (les plus récents) sont courts (longueur au plus égale au 1/4 de la longueur des entre-nœuds précédents, ce caractère se maintenant sur plusieurs entre-nœuds successifs);

— ceux dont les pousses sont nettement tubérisées au sommet.

L'essentiel des résultats peut être résumé comme suit :

1° Aucune tubérisation, et même aucun « raccourcissement » net, n'ont été obtenus, avec les températures continues de 20, 21 et 24°. (L'observation n'a pu, cependant, être poursuivie au-delà de 2 mois et demi, du fait de l'épuisement des réserves et de l'altération des tubercules mères.)

2° Aucune tubérisation n'a été constatée, après 3 mois et demi, dans la série restée constamment à 15°. Les pousses de 2 tubercules sur 11 sont courtes au troisième mois, mais sur l'un deux, des entre-nœuds allongés réapparaissent ultérieurement.

3° Au contraire, la tubérisation et la croissance « courte » ont été enregistrées (plus ou moins rapidement et pour un nombre de tubercules plus ou moins important) avec la succession des deux types de températures.

A une date déterminée, à condition que le séjour final à 15° ait atteint une durée minimale, la proportion des tubercules sur lesquels la croissance des pousses a cessé d'être normale (tubérisation ou croissance courte) est d'autant plus forte que le séjour initial à 20, 21 et 24° a été plus long. Ainsi, le nombre de tubercules sur lesquels les pousses ne présentent plus de croissance *normale* est :

— le 9 juin (la série 20_{12} 15, transférée le plus récemment à 15°, étant à cette dernière température depuis 15 jours), de : 3 sur 7 (20_3 15) 8 sur 11 (20_6 15), 11 sur 11 (20_{12} 15);

— le 16 mai (après un minimum de 22 jours à 15°, atteint pour la série 21_7 15), de : 0 sur 13 (21_3 15); 6 sur 15 (21_4 15), 11 sur 17 (21_7 15);

et le 25 mai (après un minimum de 31 jours à 15°, atteint pour la série $21_7\,15$), de : 4 sur 13 ($21_3\,15$), 8 sur 14 ($21_4\,15$), 14 sur 16 ($21_7\,15$) ;

— le 16 mai (après un minimum de 22 jours à 15°, atteint pour la série $24_7\,15$), de : 4 sur 12 ($24_3\,15$), 11 sur 16 ($24_4\,15$), 13 sur 15 ($24_7\,15$).

La prolongation du séjour initial à température élevée :

a. réduit de façon sensible le délai de tubérisation à 15°. Celle-ci apparaît en effet :

— après 22 jours à 15° pour $24_7\,15$, et 51 jours pour $24_4\,15$ (on n'a pu l'observer pour $24_3\,15$, l'altération des tubercules étant intervenue très tôt) ;

— après 22 jours à 15° pour $21_7\,15$, 56 jours pour $24_4\,15$, et 78 jours pour $21_3\,15$;

— après 11 jours à 15° pour $20_{12}\,15$, 42 jours pour $20_6\,15$, et 74 jours pour $20_3\,15$;

b. favorise la tubérisation par rapport à la croissance « courte ». En voici quelques exemples :

Date de l'observation.	Série.	Nombre de tubercules.	Tubercules dont la croissance des pousses a cessé d'être normale.	Croissance courte.	Croissance tubérisée.
25 mai	$21_3\,15$	13	4	4	0
	$21_4\,15$	14	8	6	2
	$21_7\,15$	16	14	4	10
20 mai	$20_3\,15$	12	6	6	0
	$20_6\,15$	13	12	10	2
	$20_{12}\,15$	11	9	3	6

B. *Influence de la température finale.* — Des tubercules non bouleurs, appartenant à la récolte du 25 février 1964 (et conservés dans de la vermiculite humide, à 15°, pendant environ un mois), ont, à partir du 30 mars (toujours à l'obscurité), subi les traitements suivants :

— température continue de 15° ;

— 5 semaines à 24° (±1°), puis transfert, soit à 15°, soit à 19°, ces séries étant respectivement désignées par $24_5\,15$ et $24_5\,19$.

Le 17 juin, les deux dernières séries étant à 15 ou 19° depuis 44 jours, la croissance est entièrement normale pour $24_5\,19$, et presque entièrement pour 15° (une croissance « courte » pour 19 tubercules) ; mais elle a cessé de l'être pour les 14 unités de $24_5\,15$, 12 d'entre elles possédant déjà des pousses tubérisées.

Conclusion et discussion. — Sur le Crosne du Japon, à l'obscurité, il semble qu'on puisse décomposer le processus de tubérisation en un minimum de deux stades successifs. En effet, dans les conditions de notre expérimentation :

— la tubérisation n'apparaît que lorsque la température finale est suffisamment basse (température fraîche, de l'ordre de 15°) ;

— mais cette température de 15° ne suffit pas à provoquer une tubérisation rapide. Un séjour préalable à température relativement élevée (au moins 20°) est indispensable, l'efficacité ultérieure de ce traitement étant d'ailleurs fonction de sa durée (optimum de l'ordre de 7-12 semaines pour 20-24°).

Nous n'excluons nullement l'idée que la tubérisation puisse se produire lentement à une température finale voisine de 20°, ou à une température continue de 15°. Nous pensons simplement que la tubérisation est l'aboutissement de deux séries *successives* de phénomènes (physiques ou chimiques), dont l'une est favorisée par une température élevée, et l'autre par une température moyenne.

Comme nous avons pu obtenir la tubérisation par la succession de températures 28-15°, nous nous croyons fondé à proposer l'explication suivante de l'action des fortes températures (25-30°) sur le « boulage » des crosnes récoltés en octobre-novembre : tant que dure la forte température, le « boulage » fait place à une croissance normale; mais l'aptitude à la tubérisation est seulement masquée, et se manifeste à nouveau quand la température s'abaisse à 15°.

Quant à la croissance dite « courte », observée dans notre expérimentation, elle apparaît comme une étape intermédiaire entre croissance normale et tubérisation. Elle correspond à un traitement initial à température élevée de durée faible, la prolongation de ce traitement favorisant la tubérisation. Une telle constatation s'accorde parfaitement avec l'hypothèse de Courduroux (9), selon laquelle la tubérisation supposerait à la fois :

— une inhibition d'élongation;

— une croissance transversale active.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. LAGARDE, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 108, 1961, p. 272-274.
(2) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3882.
(3) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 739.
(4) P. MADEC et P. PERENNEC, *Ann. Phys. Vég.*, 4, 1962, p. 5-34.
(5) F. CLAVER, *Turrialba*, 3, nos 1-2, 1953, p. 32-34, et *Revista Fac. Agron.*, La Plata, 37, nos 1-2, 1961, p. 73-95.
(6) L.-E. GREGORY, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281-288.
(7) J.-C. COURDUROUX, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 106, 1959, p. 322-324 et 107, 1960, p. 242-247.
(8) K. B. BODLAENDER, *Meded. Landbauwgewassen*, Wageningen, 112, 1960, p. 69-83.
(9) J.-C. COURDUROUX, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 17-26.

(*Laboratoire de Botanique, 4, rue Ledru, Clermont-Ferrand.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Séparation des activités folliculo-stimulante et lutéinisante dans une préparation de gonadotropine urinaire humaine de ménopause.* Note (*) de M. **Marian Jutisz**, Mlle **Madeleine Theoleyre**, Mme **André Colonge** et M. **Robert Courrier**, Membre de l'Académie.

En partant d'une préparation de gonadotropine urinaire humaine de ménopause (« précipité alcoolique »), obtenue selon un procédé précédemment décrit ([10]), nous avons réalisé la séparation matérielle des activités folliculo-stimulante (FSH) et lutéinisante (LH). Cette séparation a été accomplie par filtration sur gel Sephadex G 100. Les dosages biologiques spécifiques de LH [([15]), ([16])] et de FSH ([12]) ont été effectués dans les fractions obtenues.

La gonadotropine urinaire humaine de ménopause (HMG) étant d'origine hypophysaire, il était à prévoir qu'elle pourrait présenter les deux activités gonadotropes du type anté-hypophysaire : folliculo-stimulante (FSH) et lutéinisante (LH). La présence de ces deux activités dans les différentes préparations de HMG a été fréquemment constatée par des tests biologiques spécifiques et il serait fastidieux de citer tous les travaux qui en font mention [*voir* par exemple ([1]) à ([8])].

Segaloff et Steelman ([9]) ont préparé, à partir de l'urine de femme ménopausée, une fraction de HMG douée essentiellement d'activité FSH avec encore une faible activité LH (0,5 %). Par contre, ces mêmes auteurs, en partant de l'urine d'homme, ont réussi à séparer deux fractions, l'une dépourvue d'activité FSH et active dans le test de la prostate ventrale chez le Rat mâle impubère hypophysectomisé (activité LH), et l'autre identique ou tout au moins comparable à la fraction HMG citée ci-dessus.

A notre connaissance, personne n'a cependant réussi à mettre en évidence une séparation matérielle nette des activités FSH et LH de l'urine de femmes ménopausées (ou ovariectomisées).

Dans la présente Note, nous apportons quelques résultats montrant la séparation des activités FSH et LH dans une préparation de HMG (« précipité alcoolique ») obtenue selon un procédé décrit précédemment ([10]).

Dosages biologiques. — L'activité FSH a été dosée chez le Rat de souche Holtzman ([11]) par la méthode de Steelman et Pohley ([12]), suivant le protocole expérimental précédemment décrit ([13]). L'étalon de référence a été la préparation NIH-FSH-S_1 ([14]); l'unité FSH correspond à 1 mg de cette préparation. Pour doser l'activité LH, nous avons utilisé la méthode de Parlow [([15]), ([16]), ([17])] : déplétion de l'acide ascorbique ovarien chez

le Rat Holtzman. L'activité a été rapportée à celle de l'étalon NIH-LH-S_1 (accessoirement l'étalon NIH-LH-S_3 a été utilisé, mais l'activité a été toujours exprimée en unités NIH-LH-S_1). Une unité LH est égale à l'activité comprise dans 1 mg de l'étalon.

La comparaison des activités a été effectuée par la méthode en quatre points [18] et les résultats ont été étudiés par une analyse de variance et une analyse factorielle des effets des doses. De plus, pour LH, une analyse de covariance a été faite afin de calculer les valeurs des moyennes ajustées qui ont fait l'objet de comparaisons multiples à l'aide du test de Dunnett [[19], [20]].

Matériel et méthodes. — Les extraits de HMG « précipité alcoolique » destinés à ces séparations ont été préparés suivant la technique décrite précédemment [10]. Le Sephadex G 100 utilisé pour les filtrations provient des Établissements Pharmacia (Suède).

Les opérations de filtration ont eu lieu à 4°C. Des colonnes de deux dimensions ont servi pour les filtrations : une colonne analytique 2,3 × 110 cm pour 200 mg de « précipité alcoolique » et une colonne préparative 7,2 × 107 cm pour 2,5 à 3,0 g du même extrait brut. Le Sephadex est mis à gonfler dans NaCl 0,9 %, puis versé dans la colonne et équilibré avec le tampon bicarbonate d'ammonium 0,1 M, pH 8,2. Nous donnons ci-dessous un exemple de filtration sur colonne préparative : 3,00 g d'un « précipité alcoolique » TN 69 sont dissous dans 40 ml du tampon cité; le pH est ajusté à 8,2 au moyen de NH_4OH 2N et la solution est centrifugée. Cette solution est filtrée sur la colonne avec un débit de 40 à 50 ml/h. Des fractions de 20 ml sont recueillies dans un collecteur de fractions. La concentration en protéines est déterminée par la mesure de la densité optique à 280 mμ. L'activité biologique des fractions à la sortie de la colonne préparative est en général suffisamment élevée pour qu'il ne soit pas nécessaire de les concentrer avant le dosage. Les fractions intéressantes sont réunies suivant les indications du tableau I et lyophilisées.

TABLEAU I.

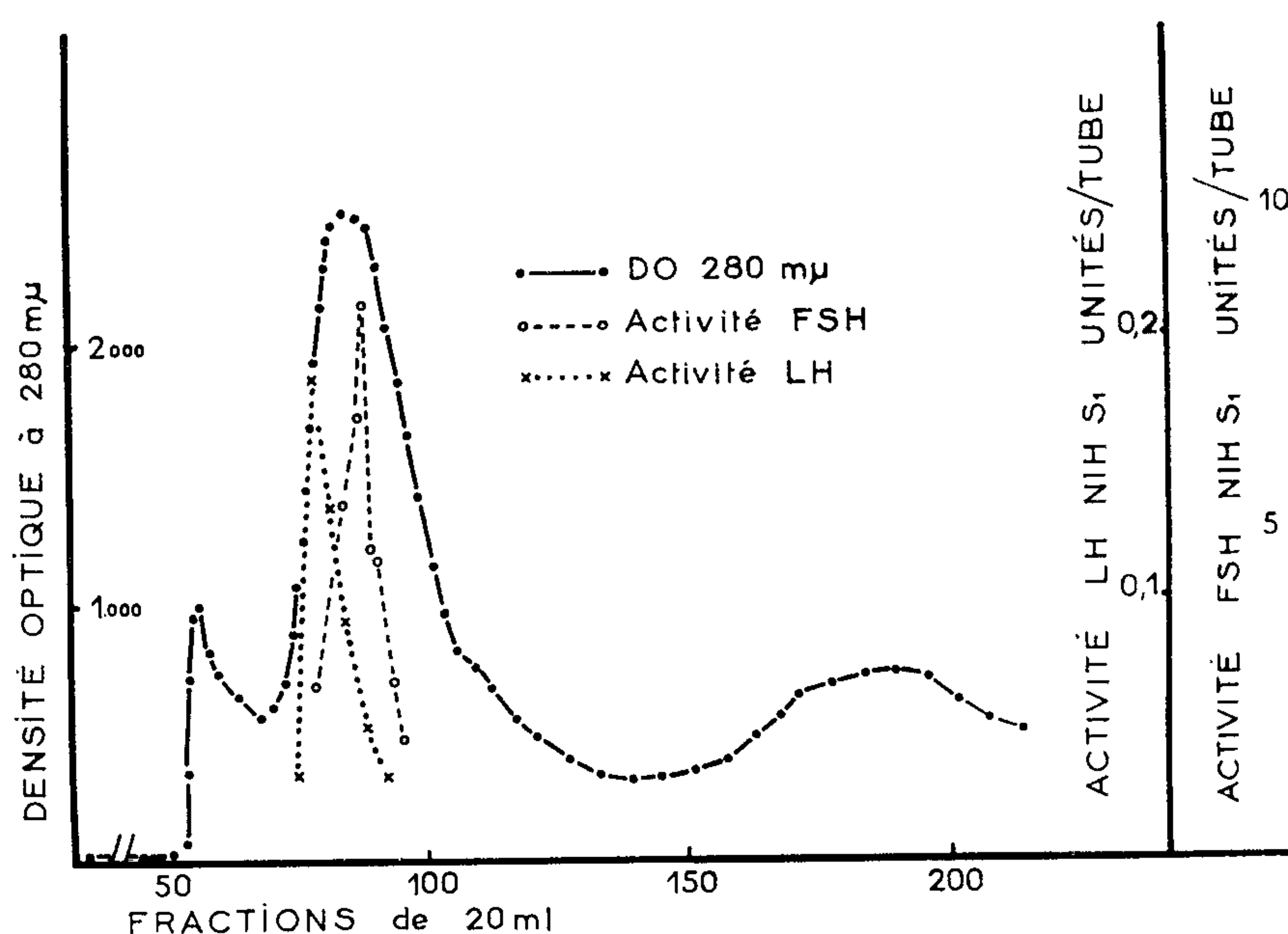
Fractionnement du pic 2 de la figure.

(Poids du « précipité alcoolique TN 69 » au départ : 3,00 g.)

Fraction.	Numéros des tubes.	Activité prédominante.	Poids (g.)	% du produit de départ.
I............	72-80	LH	0,263	8,8
II............	81-88	LH + FSH	0,597	19,9
III............	89-96	FSH	0,333	11,1
		Total.....	1,193	39,8

Résultats. — La figure représente le diagramme d'une filtration sur colonne préparative du « précipité alcoolique » TN 69. La mesure de la

densité optique (ligne discontinue) montre l'existence, dans cette préparation, de trois pics principaux. Deux types de dosages biologiques ont été effectués sur certains tubes et portés sur le même diagramme : celui de LH (en pointillé) et celui de FSH (en trait interrompu). Les échelles d'unités correspondant aux différents étalons sont représentées sur la partie droite de la figure.



L'examen de la figure montre, dans le second pic de densités optiques, la présence de deux maximums d'activité biologique : le premier dans le tube 79 correspondant à la LH, le deuxième dans le tube 89 représentant la FSH. Les sommets des pics LH et FSH sont nettement séparés l'un de l'autre; leurs bases se recouvrent partiellement.

Le dosage de l'activité « HMG » sur l'utérus de Souris ([10]) a été également fait sur quelques préparations. Le pic correspondant à cette activité et son sommet coïncident pratiquement avec ceux de LH.

Les tubes actifs sont réunis en trois fractions suivant les indications du tableau I. Les nombres de ce tableau ont été corrigés afin de tenir compte des prélèvements effectués en vue des dosages. Le poids des fractions actives ainsi récupérées représente environ 40 % du produit de départ (TN 69).

Les activités LH et FSH de chacune des fractions ont été dosées : le résultat de ce dosage est porté dans le tableau II. Compte tenu de la proportion des deux activités dans le produit de départ TN 69, l'examen de ce tableau montre que LH se trouve concentrée dans la fraction I et FSH dans la fraction III; la fraction II présente le mélange des deux activités avec une certaine prédominance de FSH.

TABLEAU II.

Activités biologiques du « précipité alcoolique TN 69 »
et des fractions provenant de la séparation sur colonne de Sephadex.
(*Voir* pour le fractionnement le tableau I.)

	Activité LH.		Activité FSH.	
Fraction.	R. A.	λ.	R. A.	λ.
TN 69...	0,0028 (0,0012-0,0048)	0,32	0,018 (0,015-0,022)	0,09
I.......	0,0131 (0,0029-0,0596)	0,49	0,010 (0,005-0,019)	0,22
II.......	0,0012 (0,0005-0,0029)	0,41	0,044 (0,028-0,070)	0,18
III......	0,0005 (0,0001-0,0015)	0,51	0,062 (0,041-0,095)	0,19

R. A., rapport des activités avec intervalle de confiance pour $p = 0,05$; λ, indice de précision; Standards : NIH-LH-S_1 et NIH-FSH-S_1.

Discussion. — Dans un rapport du Comité d'Experts de la Standardisation Biologique de l'O. M. S. du 8 octobre 1963 ([21]), il est dit à propos de la gonadotropine urinaire de ménopause : « The ratio of FSH to ICSH (LH) is apparently constant in concentrates of urine from normal postmenopausal women, but although the ratio may be altered by different methods of chemical extraction, the separation of one hormone activity from the other has not been achieved on material from this source ».

Ainsi pour aborder le problème de la séparation des deux activités gonadotropes LH et FSH dans un extrait d'urine de femmes ménopausées, il était essentiel de s'adresser à une méthode d'extraction capable de les préserver toutes les deux; ce qui ne semble pas être toujours le cas. Pour obtenir le concentrat de HMG, nous avons utilisé une méthode décrite précédemment ([10]) qui a l'avantage de permettre : 1° une récupération pratiquement quantitative de l'activité gonadotrope de l'urine; 2° l'obtention des deux activités LH et FSH dans un rapport relativement constant d'une préparation à l'autre.

La séparation des deux activités a été réalisée par filtration sur gel Sephadex. Il est connu que cette méthode fait intervenir un tamisage moléculaire, en sélectionnant les constituants d'un mélange, essentiellement suivant leur dimension. Il serait cependant prématuré d'en conclure qu'il existe une différence de cet ordre entre les deux hormones LH et FSH. Nous pensons que l'association avec l'une ou l'autre de ces hormones, ou bien avec les deux à la fois, de certaines impuretés présentes dans la préparation de HMG, pourrait expliquer en partie leur comportement sur la colonne de Sephadex. Nous croyons utile de signaler à cet effet que si l'activité FSH de HMG se comporte au cours de la filtration sur Sephadex G 100 de façon analogue à celle de FSH hypophysaire de mouton ([22]), par contre, la LH a le comportement d'une protéine de poids moléculaire plus élevé.

Connaissant le manque de spécificité de la méthode de dosage sur l'utérus de souris ([8]), nous ne l'avons pas utilisée systématiquement dans ce travail. Nous avons cependant pu constater (*voir* ci-dessus) que le pic

d'activité obtenu par cette méthode coïncidait pratiquement avec celui de LH (*figure*).

En partant des fractions enrichies respectivement en LH et FSH, nous allons tenter de purifier ces deux gonadotropines, afin de les comparer avec celles extraites directement du tissu hypophysaire humain.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) A. ALBERT, *Recent Progr. Hormone Res.*, 12, 1956, p. 227.

(2) C. HAMBURGER et S. G. JOHNSEN, *Acta Endocrinol.*, 26, 1957, p. 1.

(3) K. WALTER, *J. Endocrinol.*, 15, 1957, p. 119.

(4) J. W. MC ARTHUR, F. M. INGERSOLL et J. WORCESTER, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 460.

(5) F. BENZ, R. BORTH, P. S. BROWN, A. C. CROOKE, J. B. DEKANSKI, E. DICZFALUSY, J. A. LORAINE, B. LUNENFELD et W. SCHULER, *J. Endocrinol.*, 19, 1959, p. 158.

(6) R. BOURILLON, R. GOT et R. MARCY, *Acta Endocrinol.*, 35, 1960, p. 225.

(7) E. ROSEMBERG et I. ENGEL, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 22, 1962, p. 377.

(8) H. SCHMIDT-ELMENDORFF, J. A. LORAINE et E. T. BELL, *J. Endocrinol.*, 24, 1962, p. 153 et 349.

(9) A. SEGALOFF et S. L. STEELMAN, *Recent Progr. Hormone Res.*, 15, 1959, p. 127.

(10) M. JUTISZ, M. THEOLEYRE, A. COLONGE et R. COURRIER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 83.

(11) Élevage Duterme, Condé-sur-Huisne (Orne).

(12) S. L. STEELMAN et F. M. POHLEY, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(13) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 431.

(14) Les étalons FSH et LH ont été obtenus de « Endocrinology Study Section » de National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, U. S. A.

(15) F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

(16) F. PARLOW, in *Human Pituitary Gonadotrophins*, A. Albert, Thomas publ. 1961, p. 300.

(17) Deux dosages biologiques de LH ont été effectués par M. Pelletier à la Station de Recherches de Physiologie animale, I. N. R. A., Jouy-en-Josas (Seine-et-Oise). Les autres dosages de LH ont été faits dans notre laboratoire avec l'aide de Mlle Marie-Anne Novella et de M. A. Tallon.

(18) C. I. BLISS, *The Statistics of Bioassay*, Academic Press, New-York, 1952.

(19) R. G. D. STEEL et J. H. TORRIE, *Principles and Procedures of Statistics*, Mc Graw-Hill, New York, 1960.

(20) Toutes les analyses statistiques ont été effectuées avec l'aide de M. G. Vassent. Les calculs ont été faits d'abord sur le calculateur électronique Bull Gamma 3 ET, puis sur le calculateur Control Data du Collège de France.

(21) Document de travail non publié du Comité d'Experts de la Standardisation Biologique de l'O. M. S. : WHO/BS/651. Voir *Org. Mond. Santé. Ser. Rapp. Techn.*, n° 274, 1964, p. 11.

(22) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3922.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale* et *Endocrinologie, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les phénomènes de cicatrisation et les stades précoces de la régénération antérieure chez le Lombricien* Eisenia fœtida unicolor. Note (*) de M. Claude Chapron, transmise par M. Étienne Wolff.

Après amputation de la tête chez le Lombricien *Eisenia fœtida unicolor*, la clôture de la plaie est effectuée d'abord par contraction de la musculature, puis par un bouchon cicatriciel amibocytaire. La régénération débute un peu avant la fin de la cicatrisation. Des épithéliums cicatriciel et endodermique se forment au cours des deux premiers jours; l'épiderme proprement dit, l'œsophage et la musculature circulaire à partir du 4e jour; enfin la musculature longitudinale seulement à partir du 8e jour.

Après amputation de la tête entre les 8e et 9e segments chez *Eisenia fœtida unicolor*, la cicatrisation de la plaie s'effectue en moins de trois jours à la température de 23°C en deux étapes, la première mécanique, la seconde proprement cellulaire.

Pendant les quatre ou cinq premières heures qui suivent la section, la cicatrisation est un *phénomène mécanique* assuré par des contractions de la musculature pariétale du corps et de la musculature de la chaîne nerveuse ventrale. Dans la musculature pariétale, c'est la musculature longitudinale qui joue le rôle fondamental; elle se rétracte nettement en arrière du niveau primitif de la blessure et, en conséquence, la musculature circulaire subit un mouvement de bascule au-dessus d'elle. L'épiderme et la somatopleure tendent à venir au contact l'un de l'autre et la musculature pariétale se trouve alors isolée de l'extérieur. De même, et immédiatement après la section, la chaîne nerveuse se rétracte fortement du fait de la contraction des fibres musculaires longitudinales qui l'entourent. Sa gaîne conjonctive rapproche ses bords libres et forme avec le revêtement péritonéal une espèce de capuchon protégeant l'extrémité des fibres nerveuses. Il n'y a pas de rétrécissement net de la blessure, mais la musculature pariétale et la chaîne nerveuse sont mises à l'abri des agents externes, la musculature pariétale par un revêtement épidermique et somatopleural, la chaîne nerveuse par sa propre enveloppe conjonctive.

La *phase cellulaire* de la cicatrisation débute vers la 5e heure. Il s'édifie des massifs cellulaires qui ferment le cœlome et le tube digestif. Au stade de 10 h un *anneau cicatriciel* occupe déjà l'espace situé entre la paroi du corps et l'œsophage; le cœlome est alors isolé de l'extérieur, mais le tube digestif reste ouvert. A partir de la 10e heure la prolifération cellulaire est arrêtée; elle ne reprend que vers la 30e heure et on assiste alors à la formation d'un *bouchon cicatriciel* complet qui recouvre l'ouverture du tube digestif. Ainsi, après environ deux jours, la cicatrisation peut être considérée comme terminée.

Nous avons étudié la composition du bouchon cicatriciel. On y observe quelques éléocytes détachés du revêtement intestinal et des gros vaisseaux

sanguins longitudinaux, des éléments musculaires lésés, mais surtout un véritable tissu provisoire formé par des amibocytes provenant de la somatopleure. Ces amibocytes sont assez distincts des éléocytes : ce sont à l'origine de petites cellules bien individualisées, pourvues de fins pseudopodes rayonnants et d'un cytoplasme très finement granuleux; leur noyau, dépourvu de nucléole, est entouré d'une membrane épaisse et foncée. Dans le bouchon cicatriciel les amibocytes ont fusionné et dans ce massif syncytial sont apparues des fibrilles dont l'origine et la nature devront être précisées.

La régénération de la tête amputée commence avant la fin de la cicatrisation. Dès la 6e ou 7e heure, un premier tissu blastématique commence à s'édifier à partir des cellules basales de l'épiderme ancien; c'est l'*épithélium cicatriciel* qui, au stade de deux jours, est complètement formé et recouvre le bouchon cicatriciel. En même temps un *épithélium endodermique* se constitue à partir de la paroi digestive ancienne étalée.

Entre le 2e et le 3e jour le bouchon cicatriciel est poussé en avant et fait saillie au dehors sous forme d'un petit cône que nous avons appelé *bourgeon cicatriciel.* A l'intérieur de celui-ci le tissu cicatriciel, à partir du 3e jour, commence à se désintégrer; bientôt il n'en subsiste plus qu'une trame de soutien qui progressivement va être colonisée par des éléments régénérateurs; ces blastocytes donneront naissance aux divers tissus du régénérat. On voit d'abord apparaître l'ébauche du système nerveux, ensuite et presque simultanément celles du tube digestif et de la musculature circulaire; beaucoup plus tard, seulement vers le 8e jour, se forme la musculature longitudinale.

Le système nerveux s'édifie en deux temps. Très tôt les fibres nerveuses anciennes se prolongent dans le régénérat où elles formeront une partie du neuropile de la chaîne nerveuse nouvelle. Dans l'ectoderme cicatriciel apparaissent des mitoses dont le plan de division est parallèle à la direction des fibres; il se forme ainsi, provisoirement, un épithélium pluristratifié. Ses cellules les plus internes s'enfoncent en profondeur en direction des fibres et se différencient en neurones. Dans la formation du système nerveux central du régénérat interviennent donc deux éléments : un faisceau de fibres provenant du système nerveux ancien et des neurones d'origine ectodermique.

Lorsque le système nerveux est formé, l'épithélium cicatriciel devient un épiderme, constitué à l'origine d'une couche unique de cellules indifférenciées. A la face interne de l'épiderme indifférencié viennent se placer des éléments qui sont les futures cellules basales. Ces dernières ne paraissent pas descendre des cellules épidermiques. L'étude des préparations suggère au contraire qu'elles dérivent d'éléments conjonctifs de la musculature circulaire ancienne, qui émigrent vers la base de l'épiderme et s'y fixent avant la reconstitution d'une basale épidermique. Cette interprétation est peut-être moins surprenante qu'elle ne semble.

La musculature circulaire provient, au cours du développement embryonnaire, de l'ectoderme et sa trame conjonctive a peut-être la même origine. Lorsque les cellules basales sont en place, une membrane basale apparaît et enfin les cellules de l'épiderme originel se différencient en cellules de revêtement et en cellules glandulaires.

La paroi œsophagienne du régénérat résulte d'une multiplication, par de nombreuses mitoses successives, des cellules de l'épithélium endodermique.

La musculature circulaire ne se forme pas à partir de l'ectoderme cicatriciel, mais à partir de la musculature circulaire ancienne, dont les noyaux volumineux ont un aspect très caractéristique avec leur gros nucléole extrêmement dense, se détachant sur un fond nucléoplasmique clair. Ces noyaux, entourés d'une très mince couche de cytoplasme, migrent et viennent se placer sous l'épiderme. Ils se divisent alors rapidement par amitose; autour de chacun d'eux apparaissent des myofibrilles dont l'origine n'a pu être élucidée.

La musculature longitudinale se forme de la même façon que la musculature circulaire, c'est-à-dire à partir de la musculature correspondante ancienne; cependant on observe une différence importante. Avant de migrer, les noyaux de la musculature longitudinale ancienne, entourés d'une mince couche de cytoplasme, sont activés : ils augmentent de volume et leurs nucléoles deviennent très gros. Ce sont alors des éléments aptes à se diviser rapidement et à grandir : on observe en effet une multiplication très intense par amitose. La migration ne commence qu'après ces divers processus préparatoires. La formation de la musculature longitudinale est donc retardée par rapport à celle des autres tissus.

En conclusion, l'amputation de la tête chez *Eisenia fœtida unicolor* est suivie d'abord d'une clôture mécanique de la plaie. Il s'édifie ensuite un bouchon cicatriciel, constitué surtout par un syncytium amibocytaire renfermant des fibrilles. La régénération commence avant la fin de la cicatrisation et les tissus du régénérat se forment en trois temps. Les deux premiers jours s'édifient des épithéliums cicatriciel et endodermique; l'épiderme, l'œsophage et la musculature circulaire se forment à partir du 4e jour, et la musculature longitudinale seulement à partir du 8e jour.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux* et *Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*)

ENTOMOLOGIE. — *La biologie de* Cephalonomia mateui *Benoit* (*Hyménoptère* Bethylidæ). Note (*) de M. **Joachim Mateu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans des élevages d'Insectes xylophages parasitant les Acacias du Sahara, j'ai souvent trouvé une espèce de *Bethylidæ Scleroderminæ* prédateur des larves de Coléoptères vivant aux dépens du bois mort. Ayant réussi à élever ce petit Hyménoptère en quantité, j'ai fait appel à M. P. Benoit du Musée royal de l'Afrique Centrale de Tervuren (Belgique), pour l'identifier.

D'après cet éminent spécialiste, il s'agit d'une espèce inédite de *Cephalonomia* qu'il nomme *C. mateui*.

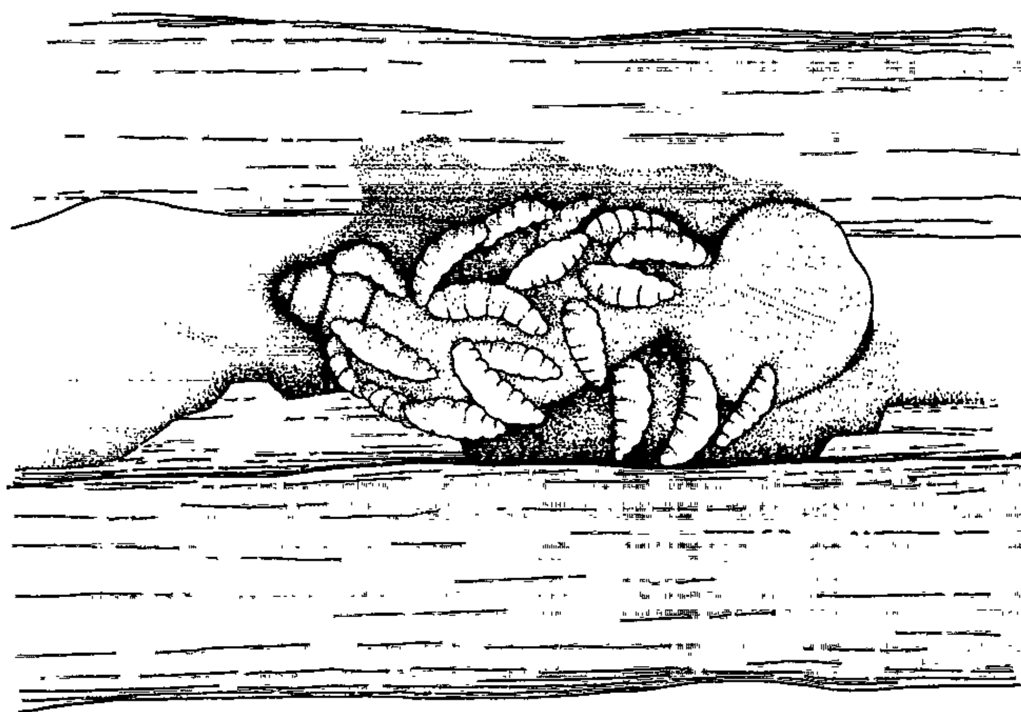
Cephalonomia mateui est un ectoparasite, prédateur redoutable de certaines espèces de *Buprestidæ*, *Bostrychidæ* et *Lyctidæ* inféodées aux Acacias. Il marque un net « preferendum » pour les Buprestes et parmi ceux-ci aux *Anthaxia angustipennis* Klug, *pseudocongregata* Desc. et Miré, et *congregata* Klug, ainsi qu'aux *Acmaœdera flavipennis* Klug et *adspersula* Illiger. Il s'attaque plus difficilement aux Bostryches, *Sinoxylon senegalense* Karsch, *Enneadesmus forficula* Fairmaire, et aux Lyctides, *Acantholyctus cornifrons* Lesne, *Lyctus hipposideros* Lesne.

Les adultes de *C. mateui* se trouvent fréquemment à l'intérieur des galeries des xylophages où ils se développent. Étant donné leur petite taille, ils circulent aisément même dans les plus étroites. Les imagos se nourrissent eux aussi des larves des xylophages, c'est-à-dire des liquides, qui coulent des blessures faites par eux à l'aide de leurs mandibules.

Le moment de la ponte étant arrivé, les femelles s'accrochent fortement avec leurs mandibules au corps de leur victime. Avec son aiguillon *Cephalonomia* pique la larve à plusieurs reprises et à divers endroits du corps (apparemment sans choix bien déterminé). Souvent quelques femelles s'appliquent ensemble à cette besogne sur une même victime et, lorsqu'elles l'ont immobilisée ou anesthésiée, pondent sur elle un certain nombre d'œufs plus ou moins éparpillés; ce nombre est en rapport avec la taille de l'hôte, qui devra nourrir plusieurs larves de *Cephalonomia* sans mourir avant qu'elles soient arrivées à maturité. Sur une grosse larve d'*Anthaxia congregata* Klug, j'ai dénombré 22 larves de *Cephalonomia;* sur celle de *Sinoxylon senegalense* Karsch, cinq ou six œufs suffisent, pour *Enneadesmus forficula* Fairm., deux ou rarement trois et pour les Lyctides un seul œuf par larve. Le développement larvaire dure de 6 à 10 jours environ (une semaine est le plus courant). Lorsque les larves sont prêtes pour la nymphose, elles se décrochent de la peau ratatinée de leur proie et la prennent comme support pour fixer leurs cocons nymphaux tissés en soie blanche. Ceux-ci, collés les uns aux autres, forment une masse.

Environ 10 jours après, les adultes éclosent; néanmoins l'éclosion peut parfois varier entre une et deux semaines (*fig.* 1).

L'accouplement a lieu généralement un jour ou deux après l'éclosion des imagos. Cependant, s'ils restent un peu trop longtemps dans leur cocon, l'accouplement peut se réaliser tout de suite après l'éclosion et les femelles déjà mûres pondent un peu plus tard. Mes observations ont confirmé que l'accouplement s'effectue toujours hors du cocon (tout au moins pour *C. mateui*). Ceci paraît en contradiction avec les expériences de Bridwell qui parle de l'accouplement dans le cocon femelle ([1]). J'ai toujours vu cet acte réalisé hors des cocons, le mâle surmontant la femelle, et bien que les individus issus de la même ponte s'accouplent couramment, je n'ai jamais observé de copulations entre mère et fils.



A la page 292, Bridwell écrit : « The males on emerging from their own cocoons soon gnaw their way into the cocoons of the females and mate there and continue doing so until the females have emerged. The female which has laid the mass of eggs remains with the feeding larvae usually until the larvae have cocooned and sometimes, at least, until her progeny have emerged, and under these conditions she may become re-impregnated by her own offspring. In any case the females are usually fertilized by close in-breeding, either fraternal or filial ». Le nombre de mâles dans mes élevages est bien plus faible que celui des femelles (un mâle pour 5 femelles au minimum) et ils éclosent avant les femelles. En revanche celles-ci ont une vie plus longue et il n'est pas rare qu'elles soient encore vivantes à la naissance de leur progéniture (adultes). Cependant si les femelles peuvent rester à côté des œufs, larves, nymphes, voire adultes, provenant de leur propre ponte, je ne les ai jamais vues prodiguer des soins à leur progéniture, ni s'accoupler avec leurs fils.

En l'absence de mâles, les femelles vierges peuvent pondre des œufs viables qui ne donnent que des mâles. *Elles pratiquent donc une parthénogenèse arrhénotoque.* Ceci s'accorde avec les expériences de Bridwell et de Willard (d'après Bridwell). Les mâles s'accouplent sans difficulté avec les

femelles n'ayant pas pondu, mais ils ne sont point attirés par celles qui ont déjà émis des œufs (d'où l'absence d'accouplement avec leur mère). La parthénogenèse n'est pas très courante dans les élevages et les femelles vierges isolées dès, ou même avant leur naissance, mettent longtemps à pondre (un mois et plus); il leur arrive même de mourir sans l'avoir fait. Dans la nature, la parthénogenèse doit être assez rare, car le grand nombre de parasite permet, sans doute, la fécondation normale. Grâce à leur petite taille les femelles passent partout et elles ont la possibilité de s'accoupler avec des mâles n'appartenant pas à la même ponte (possibilité déjà énoncée par Bridwell, *loc. cit.*). Enfin, un mâle peut s'accoupler et féconder plusieurs femelles.

Au Sahara septentrional, lorsqu'arrive la fin de novembre ou le début de décembre, *C. mateui* arrête son activité. Les femelles adultes passent l'hiver dans les galeries des xylophages, se nourrissent très rarement et ne montrent aucune activité génésique ou de reproduction. Des adultes placés dans un frigorifique en juillet à une température de + 7° environ, sont entrés immédiatement en semi-diapause. Sortis de la chambre froide presque trois mois plus tard (non loin de la fin de la période normale d'activité chez les exemplaires en liberté), et replacés à une température de 24° (à peu près constante 18 h sur 24) ils ont repris tout de suite leur activité fonctionnelle (mais non reproductrice). D'autres femelles adultes trouvées dans le bois sec en janvier, toujours en diapause (ou plutôt en semi-diapause), et placées dans l'étuve à 28° ont repris leur activité alimentaire; à 34°, les femelles ont pondu et les larves se sont développées normalement. Les adultes ne paraissaient pas être dérangés par une baisse de température entre 0 et 6 h du matin, qui ramène la température de l'étuve à 16°. Les larves âgées placées en juillet dans le frigorifique moururent deux mois plus tard, sans se nourrir pendant ce laps de temps. Les nymphes vécurent encore un peu plus; néanmoins quelques-unes, sorties avant les deux mois du frigorifique et replacées à 34°, dépérirent lentement sans avoir donné d'imago.

Il arrive que les larves de *Cephalonomia* parasitant la même proie, donnent des imagos ailés pour la plupart, mais aussi quelques individus aptères (ailes réduites à des moignons). Ces exemplaires aptères ont fourni l'occasion à des taxonomistes de décrire de prétendues espèces inédites. Des expériences m'ont *permis* de constater un fait sur lequel je crois devoir insister : *les individus aptères d'une colonie de Cephalonomia mateui peuvent être dénombrés avant leur éclosion.* En effet, on peut considérer comme aptères les exemplaires nymphosés sans avoir tissé leur cocon (totalement ou partiellement), à la suite d'un accident qui les écarte de la masse des cocons de leurs frères. Les larves isolées ou trop éloignées de la masse ne peuvent pas, apparemment, tisser leur cocon d'une façon normale; une larve complètement isolée ne réussit pas à accrocher les fils de son cocon, accrochage qui permet le tissage de celui-ci. La cause

en est peut-être simplement mécanique (manque de support), ou un manque de stimulus lié à la suppression d'un effet de groupe (effet social par le fait d'être éloigné de la masse) ? Bref, *la larve n'ayant pas tissé de cocon donne chaque fois un individu aptère.* On a obtenu seulement une fois un mâle aptère, tous les autres exemplaires obtenus appartenaient au sexe femelle. Des larves sorties d'un cocon normal tout de suite après l'achèvement de celui-ci, peuvent se nymphoser tout de même, mais ne donnent que des aptères; cependant elles meurent assez souvent sans se nymphoser. *Les femelles aptères ont une progéniture normale (ailée), donc l'aptérisme n'est nullement héréditaire.* Néanmoins, les femelles aptères pondent difficilement et il n'est pas rare qu'elles meurent sans avoir rejeté un seul œuf.

De notre étude ressort :

1° *Cephalonomia mateui* Benoit est un ectoparasite non spécifique des Insectes xylophages des Acacias du Sahara, mais il a une préférence pour les Buprestes et secondairement pour les Bostryches et Lyctides.

2° Son cycle dure un mois environ. Cependant en été cette période se réduit d'un tiers par rapport au printemps et à l'automne.

3° Les larves tissent un cocon en soie blanche pour la nymphose.

4° Éventuellement les femelles ont une parthénogenèse arrhénotoque.

5° Les mères arrivent parfois à connaître leur progéniture (imagos), mais elles ne s'accouplent pas avec leurs fils et ne pondent pas à nouveau.

6° Généralement, on compte au minimum un mâle pour cinq femelles dans chaque ponte.

7° Les larves nymphosées sans avoir tissé totalement leur cocon, ou sans l'avoir fait du tout, donnent des individus aptères femelles et exceptionnellement des mâles.

8° L'aptérisme n'est nullement héréditaire. La progéniture des aptères est normalement ailée.

9° L'accouplement s'effectue hors du cocon femelle.

10° Plusieurs femelles peuvent pondre sur le même hôte.

11° Les femelles hivernent à l'état d'imago dans les galeries des xylophages et subissent une demi-diapause (au Sahara Nord-Ouest).

12° Privé de Buprestes, Bostryches et Lyctides, *C. mateui* a refusé les larves de Longicornes, Bruchides, *Tenebrio* et *Tribolium* qui lui ont été offertes en élevage.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) J. C. Bridwell, *Proc. Haw. Ent. Soc.*, 4, n° 2, 1920, p. 291-314.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e
et Centre de Recherches des Zones arides, Beni-Abbès, C. N. R. S.)

CYTOLOGIE. — *Élaborations figurées d'origine nucléaire de la cellule nerveuse : leur homogénéité de répartition comme base statistique d'une étude expérimentale.* Note (*) de MM. **Raymond Seïte**, **Sébastien Falchetto** et Mlle **Suzanne Durand**, présentée par M. Robert Courrier.

La méthode du χ^2 met en évidence une homogénéité de répartition des neurones présentant les signes d'une activité élaboratrice d'origine nucléaire dans les ganglions végétatifs et rachidiens du Chat, principalement les ganglions cervical supérieur et plexiforme. Cette donnée quantitative confirme que les images cytologiques reflètent bien une modalité fonctionnelle des neurones étudiés. Elle fournit une base objective à l'étude ultérieure des variations de cette activité élaboratrice.

Dans une série de recherches antérieures, nous avons fait part d'observations qui tendent à montrer que le noyau de divers types de cellules nerveuses présente une activité élaboratrice donnant naissance à un matériel passant dans le cytoplasme et les prolongements cellulaires.

Ce matériel d'origine nucléaire est un complexe lipoprotéique contenant des ribonucléotides, des protéines soufrées et une fraction polysaccharidique, décelable sous la forme de gouttelettes, de boules ou d'agrégats mûriformes grâce à des conditions techniques précises ([1]) faisant intervenir, en particulier, l'utilisation de Cl_2Hg lors de la fixation.

Nous avons décrit ce phénomène dans les cellules ganglionnaires végétatives ([2]), les cellules ganglionnaires rachidiennes ([3]), les cellules de Purkinje du cortex cérébelleux ([4]), les cellules pyramidales du cortex cérébral ([5]) chez divers Mammifères, mais essentiellement chez le Chat.

Ces recherches étaient effectuées en majeure partie chez l'animal « normal ». Mais nous avions pu noter une intensification du phénomène dans les ganglions sympathiques de chattes gravides ([2]).

Ayant abordé la phase expérimentale de nos recherches sur ces problèmes nous avons voulu disposer d'une méthode plus rigoureuse que la simple observation subjective afin de pouvoir effectuer une analyse comparative des variations éventuelles de l'activité élaboratrice des ganglions végétatifs et rachidiens en fonction de différents facteurs physiologiques ou expérimentaux.

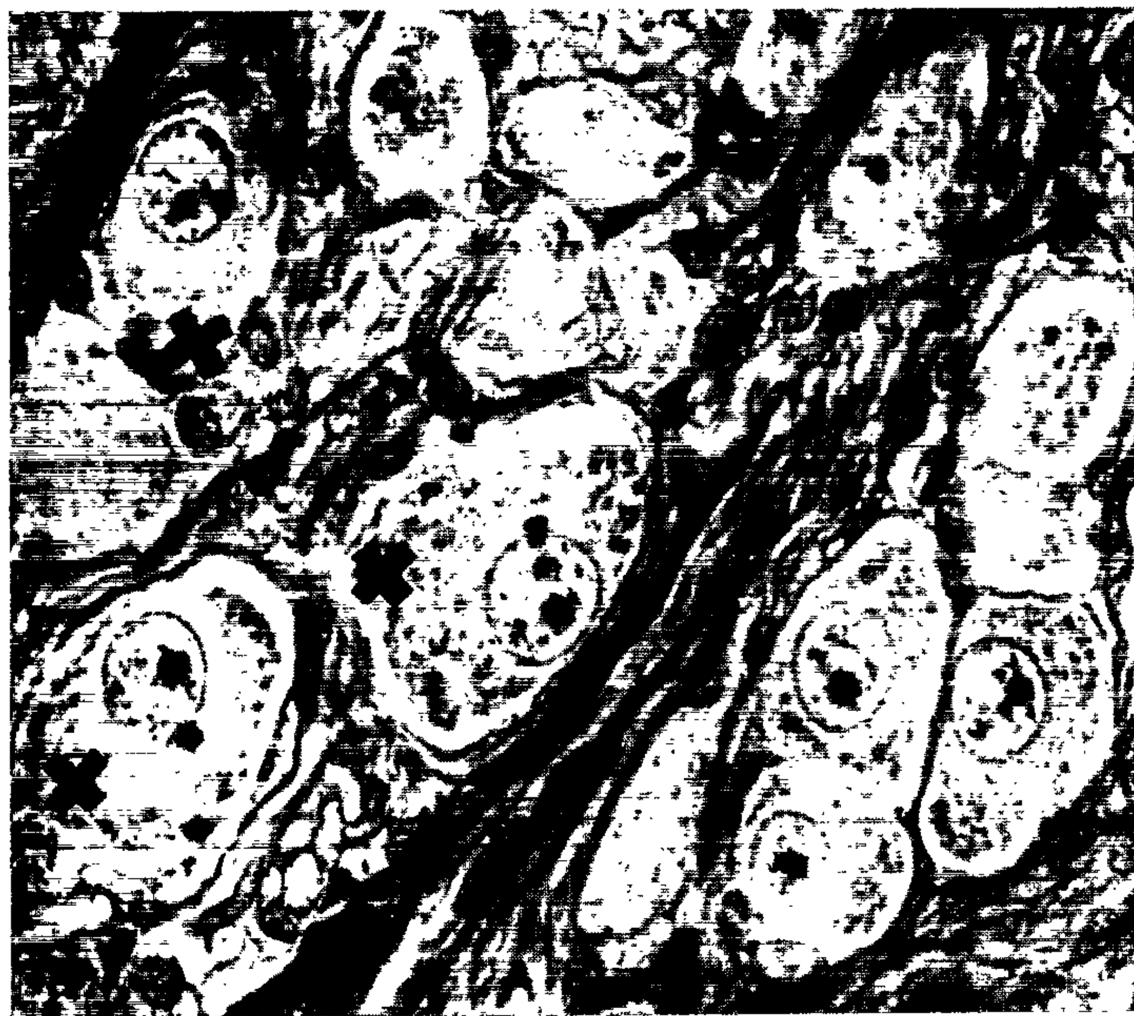
C'est pourquoi nous nous sommes proposés de faire une étude *quantitative* du phénomène en recherchant s'il y a *homogénéité de répartition* des cellules présentant une activité élaboratrice [cellules que par convention nous appellerons « cellules actives » (*fig.* 1)] au sein d'un territoire donné. Autrement dit : la proportion de cellules actives présentes dans une coupe prélevée au hasard est-elle représentative de l'activité globale du territoire?

Les ganglions cervical supérieur, plexiforme, stellaire et rachidiens ont été prélevés sur des chats normaux, mâles et femelles de tous âges. Les pièces ont été fixées au mélange de Helly. Les coupes de 7,5 μ ont été colorées

à l'azan. Chaque ganglion a été complètement débité; une coupe sur dix (échantillon) a été colorée à l'azan et examinée. L'observateur a examiné huit champs microscopiques différents suivant la méthode utilisée pour lire un frottis sanguin et noté d'une part le nombre total de neurones et, d'autre part, le nombre de neurones actifs. Au total 300 échantillons et un nombre total de 35 000 cellules ont été examinés.

L'homogénéité de répartition des cellules actives a été éprouvée par la méthode du χ^2 de Pearson, selon la formule

$$\chi^2 = \frac{(E_e - E_t)^2}{E_e},$$



Ganglion cervical supérieur. Helly : Azan. :
Trois « cellules actives » (×) montrant des inclusions intranucléaires, en voie d'extrusion dans le cytoplasme et intracytoplasmiques.

où E_e représente l'effectif expérimental; E_t représente l'effectif théorique.

Nous reproduirons ci-dessous, à titre d'exemple, un résultat obtenu sur un ganglion cervical supérieur :

$$\chi^2 = 5,13, \qquad \text{D. L.} = 9, \qquad 0,80 < P < 0,90;$$

où D. L. représente les degrés de liberté; P représente la probabilité de non-hétérogénéité.

On remarque que plus la valeur de χ^2 est forte, plus la différence entre la distribution observée et la distribution théorique est significative.

On ne peut pas, du point de vue statistique, conclure à une homogénéité *absolue* de la répartition des cellules actives au sein d'un ganglion donné, même si la différence entre la distribution observée et la distribution

théorique est insignifiante [(6), (7)]. Mais, du point de vue biologique, lorsqu'on est largement au-dessus du niveau critique admis de 5 %, on est autorisé à considérer la répartition des cellules actives dans un ganglion comme étant homogène.

L'analyse des résultats obtenus nous permet plusieurs remarques :

1. La répartition des cellules actives présente une homogénéité qui peut être très forte puisque la probabilité de non-hétérogénéité atteint parfois 0,80 et même 0,90. La comparaison des valeurs de P les plus basses et les plus élevées met en évidence une *hiérarchie* dans l'homogénéité de répartition des cellules actives dans les différents ganglions, hiérarchie qui s'établit comme suit :

Ganglion plexiforme	$0,50 < P < 0,80$
» cervical supérieur	$0,30 < P < 0,90$
» rachidien.	$0,30 < P < 0,50$
» stellaire	$0,01 < P < 0,30$

2. Dans l'état actuel de nos recherches, notre méconnaissance du rôle biologique des substances ainsi élaborées par le noyau de certains neurones ne nous permet évidemment pas de tirer une hypothèse fonctionnelle de l'existence de cette homogénéité de répartition de neurones actifs au sein d'un ganglion. Il nous est également impossible de donner une explication au fait que cette homogénéité est plus importante dans le ganglion cervical supérieur que dans le ganglion stellaire par exemple.

Il faut remarquer toutefois que l'homogénéité de répartition des neurones actifs et même ses valeurs différentes suivant les territoires sont des caractères très constants, et cela malgré les nombreux facteurs qui différenciaient les animaux utilisés pour cette étude (âge, sexe, état physiologique).

Cette dernière remarque nous paraît constituer un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse selon laquelle les images cytologiques de gouttelettes, de masses mûriformes, etc. dans leurs différentes localisations à l'échelle cellulaire, images qui ne sont visibles, rappelons-le, que grâce à la mise en œuvre de techniques particulières, sont bien les témoins d'une *modalité fonctionnelle* des neurones étudiés. Dans le cas particulier elles reflètent les différentes phases d'une activité élaboratrice, qui serait organisée à l'échelle ganglionnaire, mais suivant des lois qui nous échappent encore. Dès lors aux substances ainsi mises en évidence, qui ne sont pas un attribut structural de ces cellules nerveuses, on doit pouvoir attribuer une signification fonctionnelle.

3. Quoi qu'il en soit, et c'est là le but que nous nous étions fixé, nous pensons disposer désormais d'une méthode quantitative pour pouvoir apprécier l'influence de facteurs physiologiques ou expérimentaux sur l'intensité du phénomène dans un ganglion végétatif donné (en particulier dans les ganglions cervical supérieur et plexiforme) et par là-même, peut-être, pénétrer plus avant dans la connaissance de cette signification.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) R. SEÏTE, *Ann. Histochim.*, 8, 1963, p. 239.

(2) R. SEÏTE, *Arch. Anat. micr.*, 44, 1955, p. 89.

(3) R. SEÏTE et G. CHAMBOST, *Z. Zellforsch.*, 47, 1958, p. 498.

(4) R. SEÏTE, *Arch. Anat. micr.*, 45, 1956, p. 262.

(5) D. PICARD, R. SEÏTE et S. DURAND, *Proc. IVth Intern. Congr. Neuropathol.*, München, 1, 1962, p. 222.

(6) L. LISON, *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(7) A. VESSEREAU, *Méthodes statistiques en Biologie et en Agronomie*, J. Baillière et fils, Paris, 1960.

(Travail du Laboratoire d'Histologie et Embryologie I de la Faculté de Médecine de Marseille.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Survie et développement d'embryons de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*) *privés de la région moyenne du corps à un stade précoce.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, transmise par M. Étienne Wolff.

Une large ablation de la région moyenne du tronc a été effectuée chez l'embryon de Lézard vivipare à un stade précoce du développement. Cette opération est rendue possible grâce à la grande plasticité du système circulatoire au stade de l'intervention et à une étonnante résistance de l'organisme étudié à l'égard d'un traumatisme aussi grave. Elle révèle une capacité étendue d'autodifférenciation des régions laissées en place jusqu'à un stade avancé du développement. L'intervention ne permet pas d'obtenir une castration complète par suite d'une grande extension antéro-postérieure, tant anatomique que physiologique, de l'ébauche génitale. Des agénésies significatives des conduits uro-génitaux ont été constatées et apportent des arguments expérimentaux encore inédits chez les Reptiles.

Afin d'aborder expérimentalement certains problèmes de morphogenèse sexuelle chez l'embryon de Lézard vivipare et notamment d'étudier l'effet de la castration sur les tubercules génitaux, nous avons tenté de mettre au point une technique chirurgicale. Cette méthode consiste en une ablation de la région moyenne du tronc. Il nous a paru intéressant d'exposer les résultats d'une telle intervention qui, à notre connaissance, est encore inédite chez un Vertébré Amniote, en insistant sur quelques points du développement de l'appareil uro-génital dans ces conditions expérimentales.

Technique. — L'opération est généralement effectuée au stade 25 de J.-P. Dufaure et J. Hubert ([1]). L'embryon est alors complètement individualisé et couché sur le flanc gauche, l'allantoïde commence à se développer, le cœur bat lentement et les îlots de Wolff se différencient (*fig.* 1). Au stade 26, lorsque la circulation est établie, la mortalité est beaucoup plus élevée, bien que certains embryons aient parfaitement survécu à des hémorragies importantes (quatre cas développés jusqu'au stade 38).

Les œufs, prélevés dans l'utérus maternel, sont mis en culture dans des coupelles individuelles sur albumine d'œuf de Poule après avoir été débarrassés des membranes coquillière et vitelline, suivant notre technique habituelle. Après rupture de l'amnios au-dessus de l'embryon, deux sections transversales sont pratiquées dans le tronc au moyen des ciseaux de Pascheff-Wolff, l'une immédiatement en arrière du cœur, l'autre en avant du bourgeon allantoïdien. Le fragment moyen ainsi isolé et détaché latéralement par des incisions longitudinales est enlevé. L'opération est schématisée sur la figure 1.

Des témoins non opérés sont mis en culture de même que des témoins sur lesquels on a seulement pratiqué une incision transversale.

Tous les embryons sont gardés à l'obscurité à une température de 20-22°, puis, aux stades 32 ou 33, placés à l'étuve à 27° pour accélérer le développement.

RÉSULTATS. — *a. Résultats généraux.* — Presque tous les embryons survivent à l'opération mais prennent un léger retard par rapport aux témoins dans l'établissement de la circulation. Nous avons souvent observé un rapprochement spontané des formations antérieure et postérieure qui peuvent se ressouder (*fig.* 2, 3 et 4). Dans d'autres cas les deux formations restent largement séparées (*fig.* 5); en général la surface de section de la formation postérieure se cicatrise complètement. Les territoires laissés en place sur l'œuf se différencient correctement (*fig.* 2, 3, 4 et 5). La formation antérieure comprend la tête, normale, le cœur ainsi que le foie. Les membres antérieurs sont présents ou non, complets ou incomplets, suivant le niveau de la section. La formation postérieure comprend toujours les membres postérieurs, la queue et la région cloacale avec les tubercules génitaux. De tels développements ont pu être obtenus jusqu'au stade 38 qui est un stade avancé et qui représente dans les conditions de l'expérience une survie de 18 jours.

Ces développements sont rendus possibles par l'édification d'un système vasculaire aberrant du point de vue anatomique mais dont le fonctionnement est normal. La circulation s'établit de 3 à 5 jours après l'opération. Dans les cas favorables on voit des artères omphalo-mésentériques se différencier au niveau de la portion crâniale de l'aorte; il s'agit là de néoformations, l'ébauche primitive étant enlevée lors de l'intervention. La circulation extra-embryonnaire s'effectue alors normalement. L'irrigation de la formation postérieure est en général assurée, les vaisseaux sanguins passant de la formation antérieure à la postérieure, même lorsque celles-ci sont largement séparées; une allantoïde vascularisée se développe alors. Cependant dans certains cas la formation postérieure ne se vascularise

EXPLICATION DES FIGURES.

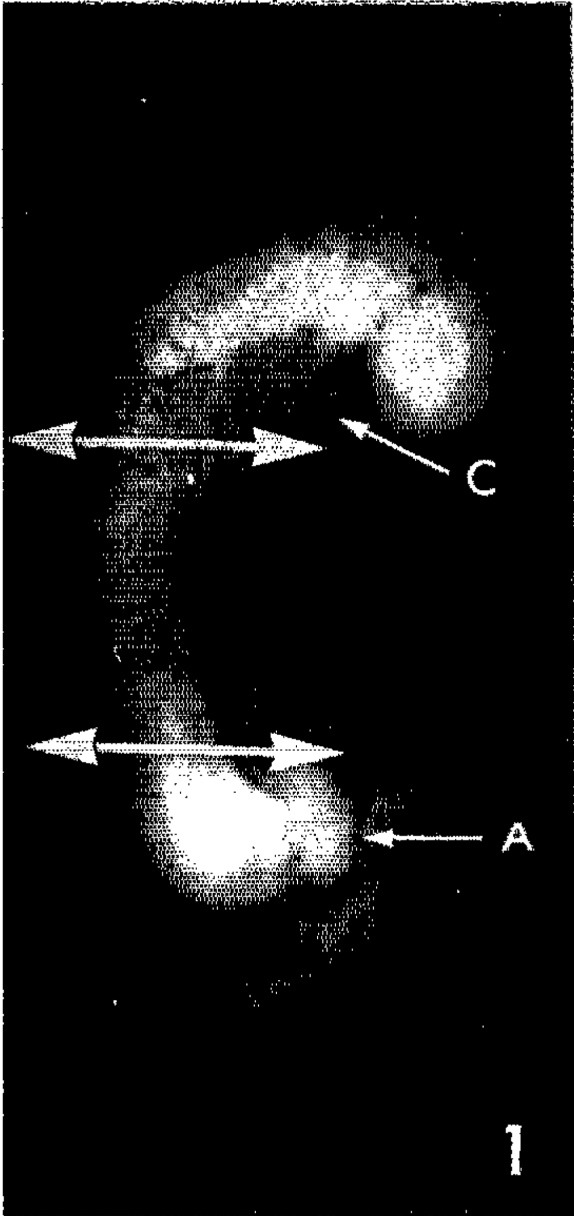
Fig. 1. — Embryon au stade 25 tel qu'il se présente au moment de l'intervention. Les deux traits perpendiculaires à l'axe longitudinal représentent les niveaux des sections et délimitent le fragment moyen du tronc qui est enlevé (*a*, allantoïde; *c*, cœur).

Fig. 2. — Embryon opéré au stade 25 et fixé au stade 34. Les deux formations antérieure et postérieure sont incomplètement ressoudées. Le membre antérieur droit est rudimentaire.

Fig. 3. — Embryon opéré au stade 26 et fixé au stade 38. Les deux formations sont ressoudées; la ligne de suture est bien visible sur la figure. Le membre antérieur gauche est différencié mais présente une malformation au niveau de l'autopode.

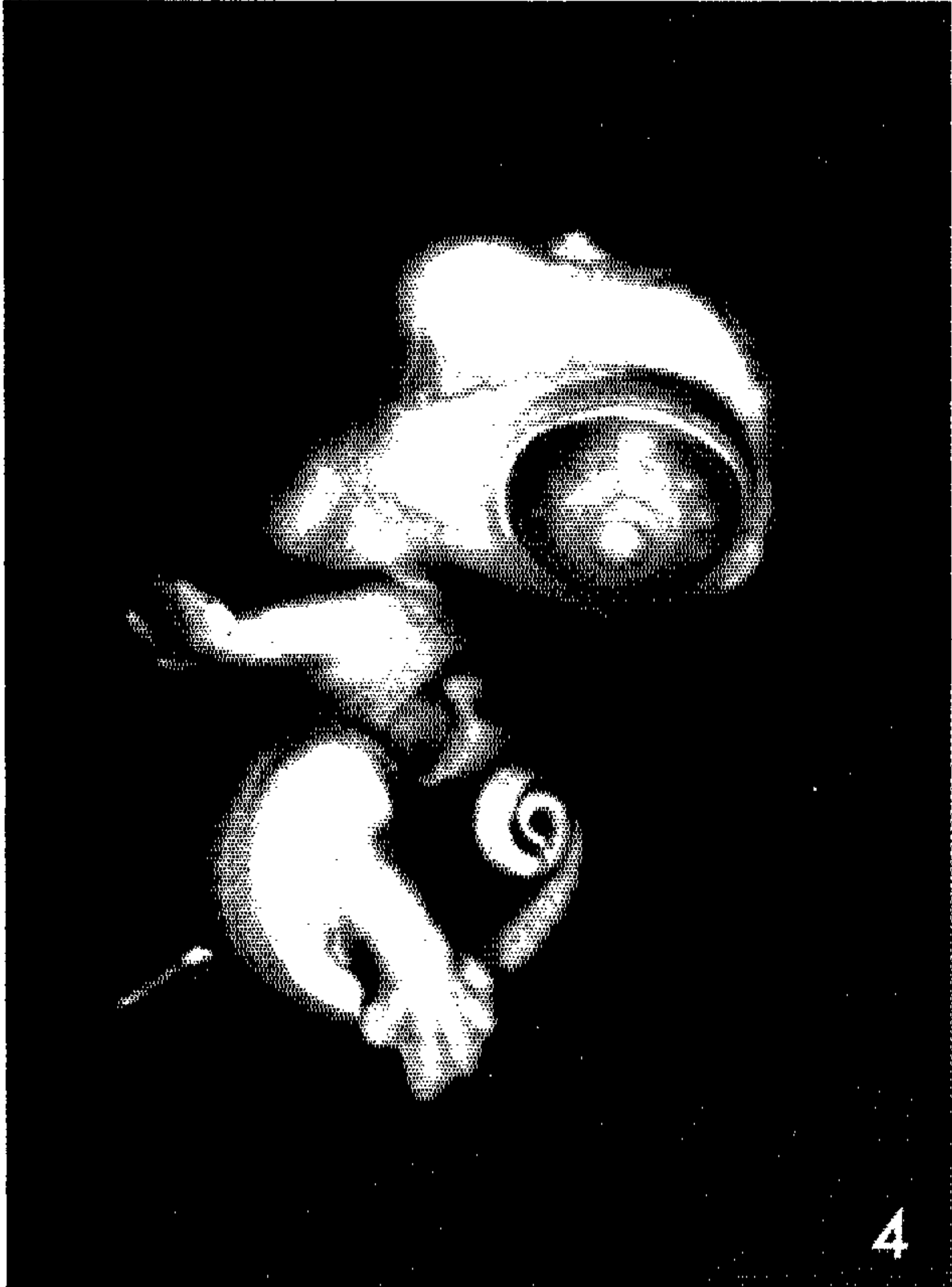
Fig. 4. — Embryon opéré au stade 25 et fixé au stade 35. Les deux formations sont ressoudées. Les pattes antérieures sont complètes.

Fig. 5. Embryon opéré au stade 25 et fixé au stade 37. Les deux formations sont restées séparées. La formation postérieure est bien cicatrisée. Remarquer, entre les pattes postérieures, les tubercules génitaux de type mâle mais fusionnés dans le plan sagittal. Les pattes antérieures sont normalement développées.


C
A
1


2


3


4


5

pas, l'allantoïde se développe incomplètement et des lacunes sanguines se forment autour de la région postérieure; celle-ci continue à évoluer jusqu'aux stades 32 ou 33, puis est finalement envahie par les lacunes sanguines et résorbée. Au stade de l'intervention l'ébauche vasculaire présente donc une grande plasticité. Il faut noter que de telles « régulations » ont même été obtenues chez des embryons opérés au stade 26 dont le système vasculaire était complètement différencié et fonctionnel.

b. Morphogenèse de l'appareil uro-génital. — Les embryons fixés à partir du stade 32 ont été systématiquement étudiés sur des coupes sériées.

Chez les embryons opérés au stade 25 les canaux de Wolff et les mésonéphros sont diversement développés à la partie crâniale de la formation postérieure, mais sont toujours absents dans les régions plus caudales. Chez les embryons opérés au stade 26, canaux de Wolff et mésonéphros sont normalement développés. Au stade 25 le canal de Wolff n'a pas terminé sa croissance et la portion d'uretère primaire subsistant dans la formation postérieure après l'opération doit être incapable d'atteindre le cloaque. A cette agénésie correspond très exactement une agénésie mésonéphrétique, ce qui ne saurait nous étonner puisque nous connaissons depuis les travaux de Cambar chez les Anoures ([2]), confirmés chez les Oiseaux par Calame ([3]), le rôle morphogénétique de l'uretère primaire sur le blastème du mésonéphros. Nous en apportons une confirmation chez un Reptile Lacertilien.

Lorsque nous effectuons l'opération, aucune ébauche génitale n'est morphologiquement différenciée. Les gonocytes primordiaux, d'origine extra-embryonnaire, ne terminent leur mise en place qu'aux alentours du stade 29; les crêtes génitales qui se dessinent alors sont des formations très étendues dans le sens antéro-postérieur. Malgré une large ablation nous n'avons pu complètement éliminer le territoire présomptif des crêtes génitales. Chez tous les embryons opérés de petites gonades se différencient, en général dans la formation postérieure. Différents éléments permettent de les situer à un niveau plus postérieur que le niveau normal. Dans un seul cas une des glandes génitales s'est développée dans la région antérieure, au niveau du lobe droit du foie; elle est en position plus antérieure que la normale. En l'absence des territoires typiques la gonade peut se former dans une autre région de la crête génitale; celle-ci pourrait donc être équipotentielle sur toute sa longueur, à un certain stade du développement. Ces gonades sont de taille réduite, dans certains cas très inférieure à la normale. Les glandes sont différenciées en ovaires ou testicules parfaitement identifiables malgré quelques légères anomalies sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement. Toutes ces gonades renferment des cellules germinales.

Les relations entre la gonade et le mésonéphros nous paraissent intéressantes à considérer. Chez les embryons opérés au stade 26, présentant un appareil urinaire normalement constitué, les gonades sont situées

au niveau des mésonéphros. Par contre, chez tous les individus opérés au stade 25, les gonades, ovaires ou testicules, se sont différenciés dans une région totalement dépourvue de mésonéphros. Comme l'ont montré récemment Calame chez les Oiseaux ([3]), Cambar et Mesnage chez les Anoures ([4]), l'absence de mésonéphros pourrait être sans influence sur la genèse de la gonade. Cependant nous avons remarqué que, dans ce cas précis, la gonade se formait toujours immédiatement en arrière du massif mésonéphrétique incomplet dont nous avons signalé plus haut l'existence dans la formation postérieure. Pourquoi les gonades ne s'organisent-elles pas au niveau de ce massif, en une position qui étant plus antérieure serait somme toute plus proche de la normale ? Ce point sera approfondi ultérieurement.

Les canaux de Müller sont toujours normalement constitués dans la formation antérieure. Postérieurement l'ébauche müllérienne est constituée par un simple repli de l'épithélium péritonéal parfois épaissi et rempli de mésenchyme mais sans cordon ni canal. Il n'y a pas de différences entre les mâles et les femelles. On admet généralement que le canal de Müller se développe antéro-postérieurement par croissance autonome d'une ébauche différenciée dans la région antérieure. L'absence de canal de Müller dans la formation postérieure chez les femelles opérées plaide en faveur d'un tel mécanisme. Il est exclu que dans la région postérieure des cellules de l'épithélium péritonéal puissent assurer l'édification de ce conduit.

Les tubercules génitaux s'édifient chez tous les individus opérés. Nous avons relevé certains cas de développement aberrant qui paraissent liés, de manière significative, à de légères anomalies de la gonade signalées plus haut. Nous étudierons cette question dans une prochaine publication.

Ces premiers résultats nous inclinent à penser que l'exploitation systématique de telles possibilités opératoires devrait permettre d'analyser certains mécanismes essentiels de la morphogenèse de l'appareil urogénital chez ce Reptile.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) J.-P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.
([2]) R. CAMBAR, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 82, 1948, p. 214.
([3]) S. CALAME, *Arch. Anat. Hist. Emb.*, 44, Suppl., 1962, p. 43.
([4]) R. CAMBAR et J. MESNAGE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4021.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Projection des afférences musculaires de la patte antérieure au niveau du thalamus chez le Chat.* Note (*) de M. **Alberto Mallart**, présentée par M. Alfred Fessard.

Lors d'une étude précédente [(1), (2)] nous avions montré que les fibres des Groupes I et II des nerfs musculaires de la patte postérieure ne se projettent pas au niveau des noyaux thalamiques ventro-postéro-latéral (VPL) et Centre médian (CM) chez le Chat. Ces résultats étaient une confirmation des travaux de Mountcastle et coll. (3) qui avaient montré que ces afférences ne se projettent pas au niveau du cortex cérébral.

Pour le membre antérieur, les données sont plus complexes et les résultats des divers auteurs qui ont stimulé les nerfs musculaires de la patte antérieure chez le Chat sont contradictoires : Mountcastle et coll. (3) n'ont pas trouvé de projection corticale pour les fibres du Groupe I, tandis qu'Amassian et Berlin (4) ont décrit des réponses corticales pour des stimulations qui ne mettent en jeu que les fibres afférentes de seuil bas de ces mêmes nerfs. Les résultats obtenus par ces derniers auteurs ont été confirmés récemment par Oscarsson et Rosen (5).

Il était dès lors intéressant de voir si la projection thalamique des afférences musculaires de la patte antérieure pouvait être aussi mise en évidence au niveau des noyaux VPL et CM. Nous avons pour ce travail utilisé 14 chats anesthésiés au chloralose et immobilisés au flaxédil.

1. *Nature des fibres des nerfs musculaires se projetant vers le VPL.* — Nous avons utilisé dans ces expériences les nerfs radial profond et fléchisseur des doigts. Lors de la stimulation de l'un de ces deux nerfs avec des chocs électriques d'intensité croissante, nous avons enregistré simultanément la volée afférente sur les racines dorsales C VII ou C VIII intactes et au niveau du VPL. Nous avons observé que la réponse thalamique commence à apparaître pour des intensités de stimulation qui donnent lieu à une réponse à peine visible sur la racine. La vitesse de conduction des fibres mises en jeu dans ces conditions est de 120 m/s. On peut donc conclure que les cellules du VPL sont mises en activité par des afférences provoquées par des stimulations très voisines du seuil de la réponse nerveuse, donc conduites par les fibres du groupe I*a*. Les réponses thalamiques atteignent leur amplitude maximale avec des intensités de stimulation égales à 1,8 fois le seuil. Il est dès lors difficile de dire si c'est l'activation des fibres I*a* de seuil plus élevé ou des fibres I*b* qui déterminent cette augmentation de la réponse. Avec des intensités plus fortes de stimulation, la réponse thalamique subit un accroissement de durée qui traduit sans doute l'arrivée d'influx conduits par des fibres plus lentes, vraisemblablement du Groupe II, mais nous ne pouvons pas affirmer l'origine exclusivement musculaire de ces fibres, les nerfs

musculaires des membres antérieurs pouvant contenir un contingent articulaire ou d'autres récepteurs profonds.

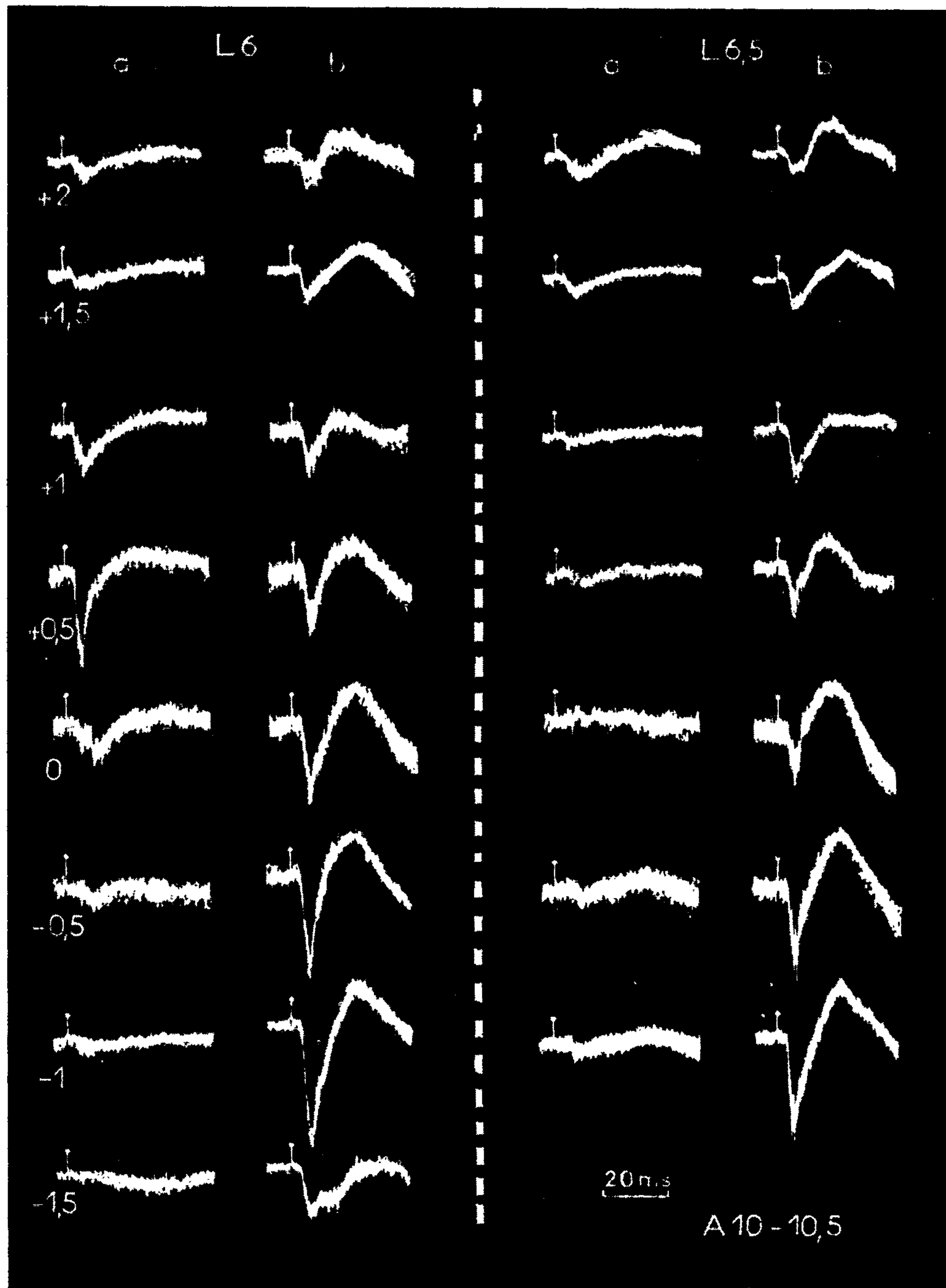
2. *Localisation des réponses d'origine musculaire au niveau du VPL.* — La figure montre les réponses obtenues au cours de deux descentes d'électrode dans le VPL pour la stimulation des branches musculaire et cutanée du nerf radial contralatéral. Les points où nous enregistrons les réponses d'amplitude maximale pour chacun de ces deux nerfs ne coïncident pas. L'exploration systématique du VPL nous a montré que la région où se projettent les afférences musculaires de seuil bas est différente de celle qui reçoit les afférences cutanées du même segment spinal. La projection musculaire est plus médiane, plus antérieure et plus haute que la cutanée. Ce type de distribution est constant pour tous les nerfs de la patte antérieure étudiés. La latence des réponses au niveau du VPL est de 3,5 à 4 ms aussi bien pour la stimulation des nerfs musculaires que pour celle des nerfs cutanés.

3. *Rôle du noyau de Burdach dans la transmission des afférences musculaires.* — En stimulant un nerf musculaire avec des chocs d'intensité croissante, nous observons que des réponses enregistrées en surface sur le noyau de Burdach apparaissent pour des intensités de stimulation égales au seuil du nerf. L'enregistrement simultané sur la surface de ce noyau et sur la racine dorsale correspondant au nerf stimulé montre que les deux réponses évoluent de façon absolument parallèle.

Nous avons pu montrer en outre, qu'au niveau du noyau de Burdach il existe un certain degré de ségrégation des afférences musculaires et cutanées. L'exploration de la surface de ce noyau par stimulation en des points séparés de 0,5 mm et dérivation simultanée de la réponse antidromique dans les branches cutanée et musculaire du nerf radial montre que les fibres rapides d'origine musculaire se situent dans la partie latérale de la surface de ce noyau, tandis que les fibres d'origine cutanée montrent une distribution plus étendue et prédominent dans la partie médiane. Rexed et Ström ([6]) avaient déjà signalé une organisation comparable. Cette ségrégation des projections musculaires et cutanées que nous avons trouvée au niveau du noyau de Burdach et du VPL a été récemment décrite par Oscarsson et Rosén ([5]) au niveau du lemnisque médian et du cortex.

4. *Projection des afférences musculaires au niveau du centre médian.* — La stimulation du nerf musculaire de la patte antérieure donne lieu à une réponse bilatérale au niveau du CM. Cette réponse n'apparaît que pour des intensités de stimulation par choc unique supérieures à deux fois le seuil du nerf ou égales à deux fois le seuil si l'on utilise un train de chocs. Ces valeurs de stimulation sont suffisantes pour activer les fibres du Groupe II. Cependant, il n'est pas possible de dire si ces fibres du Groupe II qui se projettent vers le CM sont d'origine fusoriale ou si

elles sont connectées à d'autres récepteurs des tissus profonds et empruntent ensuite le trajet des nerfs musculaires. En tenant compte



Réponses recueillies au niveau du VPL au cours de deux descentes d'électrode dans les coordonnées stéréotaxiques : plan frontal 10-10,5, latéralité 6 et 6,5 et de +2 à —1,5 en hauteur, lors de la stimulation de la branche musculaire (*a*) et de la branche cutanée (*b*) du nerf radial contralatéral. Dérivations monopolaires, référence au niveau du corps genouillé externe.

des résultats obtenus avec les nerfs musculaires de la patte postérieure (²), il serait plus normal de penser que les seules fibres des nerfs musculaires qui se projettent vers le CM sont celles du Groupe III.

Conclusions. — Ces résultats montrent que le VPL reçoit des afférences conduites par des fibres du Groupe I des nerfs musculaires, que cette projection ne coïncide pas exactement avec la projection des afférences cutanées du même segment spinal et que ce noyau constitue vraisemblablement le relais de la voie lemniscale pour les projections corticales des fibres du Groupe I décrites par Amassian et Berlin [4] et Oscarsson et Rosén [5]. Le CM, par contre, ne reçoit pas d'afférences du Groupe I et il est probable qu'il ne reçoit pas non plus celles du Groupe II d'origine fusoriale.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

[1] A. Mallart, *J. Physiol.* (Paris), 52, 1960, p. 159-160.
[2] A. Mallart, *J. Physiol.* (Paris), 53, 1961, p. 422-423.
[3] V. B. Mountcastle, M. R. Covian et C. R. Harrison, *Res. Publ. Ass. Nerv. Ment. Dis.*, 30, 1952, p. 339-370.
[4] V. E. Amassian et L. Berlin, *J. Physiol.* (London), 143, 1958, 61 pages.
[5] O. Oscarsson et I. Rosén, *J. Physiol.* (London), 169, 1963, p. 924-945.
[6] B. Rexed et G. Ström, *Acta Physiol. Scand.*, 25, 1952, p. 219-229.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Modèle numérique de la reconnaissance des formes par corrélation et application à la fonction auditive.* Note (*) de M. **Jean-Claude Risset**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Introduction.* — Reconnaître une forme dans un phénomène physique, c'est décider de son appartenance à l'une ou l'autre de plusieurs classes. Par exemple, reconnaître une lettre dans un message lumineux, c'est décider que ce message appartient à la classe de tous les messages représentant cette lettre. De même, un mot du langage parlé correspond à une forme : différents orateurs prononçant ce mot émettent des signaux physiquement différents, mais l'auditeur pourra y reconnaître le mot.

Qu'elle soit assurée par les sens de l'homme ou artificiellement, l'opération de reconnaissance des formes suppose un certain nombre de tests ou de mesures sur le phénomène physique, et une décision inférée à partir du résultat de ces tests ou de ces mesures. On peut donc y distinguer les deux stades suivants :

1. On choisit l'ensemble des tests ou des mesures à effectuer sur le phénomène, ce qui définit un certain espace E de paramètres de reconnaissance; chaque phénomène est représenté par un point dans cet espace.

2. On définit une partition de l'espace E, qui est ainsi divisé en cellules : les points d'une même cellule correspondent aux phénomènes d'une même classe. La décision consiste alors à reconnaître l'appartenance du point représentatif du phénomène à l'une ou l'autre de ces cellules.

Le choix de l'espace E et de la partition n'est pas arbitraire :

— d'une part, le processus de reconnaissance ne doit pas être affecté par certains groupes de transformation (par exemple l'identification d'une lettre doit être indépendante de changements de taille ou de position). Ceci suppose que par rapport à l'espace physique des phénomènes, l'espace des configurations a une structure d'ensemble-quotient par la relation d'équivalence suivante : deux phénomènes sont équivalents s'ils se correspondent par des transformations du groupe; ou en tout cas que chaque cellule est globalement invariante par rapport au groupe transmué agissant sur les points de l'espace E;

— d'autre part, deux phénomènes très « proches » doivent appartenir à la même classe : ceci suppose la définition dans l'espace E d'une topologie au sens de laquelle chaque cellule devra être à intérieur ouvert. Le plus souvent on y définit une métrique, qui peut intervenir dans la partition de l'espace. (Par exemple, dans le lissage par la méthode des moindres carrés, on ajuste les paramètres d'une configuration standard de façon à minimiser sa « distance » avec la configuration donnée : il s'agit bien d'une reconnaissance de forme, où la finesse de la partition est liée à la précision numérique adoptée.)

Il est commode de réaliser la partition de l'espace E à l'aide d'hyperplans : une cellule, correspondant à une forme, est alors définie par un ensemble d'inéquations linéaires (c'est le cas du lissage par la méthode de moindres carrés).

2. *Reconnaissance par corrélation pour un exemple à discontinuité d'échantillonnage.* — On considère le cas d'un espace à deux dimensions, supposé discret, ne comprenant par exemple que des points à coordonnées entières. (Dans un tel espace on peut représenter une courbe à deux dimensions échantillonnée, chaque échantillon étant donné avec la même précision; une forme visuelle donnée sur un écran de télévision ou sur une photographie de presse; une forme auditive transposée à l'aide d'un sonagraphe ou par d'autres procédés.)

Une configuration de cet espace peut être donnée sous forme d'une fonction $f(\vec{r})$, où $\vec{r}$ représente le point de coordonnées x et y, fonction valant 1 ou 0 suivant que la configuration occupe ou non le point $\vec{r}$. Considérons la fonction d'autocorrélation

$$\varphi(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{r}} f(\vec{r}) f(\vec{r} - \vec{\rho}).$$

Cette fonction donne le nombre de paires de 1 séparés par le vecteur $\vec{\rho}$: en effet, le vecteur $\vec{\rho}$ joint les points $\vec{r} - \vec{\rho}$ et $\vec{r}$ et il y a des 1 en ces deux points si et seulement si le produit $f(\vec{r})\, f(\vec{r} - \vec{\rho})$ vaut 1 et non 0. Donc $\varphi(\vec{\rho})$ est la même fonction pour deux configurations ne différant que par translation.

On suppose donné *a priori* un répertoire de formes, définies par des fonctions-modèles d'autocorrélation $\Psi_1(\vec{\rho})$, $\Psi_2(\vec{\rho})$, ..., $\Psi_n(\vec{\rho})$, normalisées de façon que $\sum_{\vec{\rho}} \Psi_K^2(\vec{\rho}) = 1$. Pour reconnaître la forme d'une configuration $f(\vec{r})$, on calculera les fonctions de trans-corrélation :

$$\nu_K = \frac{\sum_{\vec{\rho}} \Psi_K(\vec{\rho})\, \varphi(\vec{\rho})}{\sqrt{\sum_{\vec{\rho}} \varphi^2(\vec{\rho})}}$$

et la configuration sera dite appartenir à la classe K qui donne lieu au plus fort coefficient ν_K. Ce critère minimise la différence entre Ψ_K et φ au sens des moindres carrés :

$$\Delta^2 = \sum_{\rho} [\Psi_K(\vec{\rho}) - \varphi(\vec{\rho})]^2 = 1 + \sum_{\vec{\rho}} \varphi^2(\vec{\rho}) - 2\nu_K \sqrt{\sum_{\vec{\rho}} \varphi^2(\vec{\rho})},$$

Δ^2 sera le plus petit lorsque ν_K sera le grand $\left[\sum_{\vec{\rho}} \varphi^2(\vec{\rho})\right.$ est donné pour une courbe f donnée$\left.\right]$.

Les opérations décrites consistent en calculs de sommes finies, puis en comparaison de nombres : elles peuvent être réalisées automatiquement par un calculateur électronique digital.

3. *Application à la fonction auditive.* — A. Moles ([1]) a décrit un modèle de l'intégration auditive dans lequel les reconnaissances de formes sonores sont assurées par des comparaisons entre le message sensoriel et le contenu de la mémoire permanente. Un tel modèle est réalisable à l'aide d'une machine digitale en faisant intervenir des opérations du type de celles qui ont été décrites au paragraphe précédent : l'identification auditive se ferait à partir de corrélations entre la configuration de décharges nerveuses provoquées par le phénomène sonore et les configurations-modèles emmagasinées dans la mémoire de l'individu. Le processus d'éducation sensorielle se traduirait par l'acquisition en mémoire de nouvelles configurations-modèles, enrichissant le répertoire et les possibilités de reconnaissance.

Ce point de vue permet d'interpréter certains paradoxes physiques : on connaît la difficulté soulevée par la contradiction entre l'amortissement physique élevé de l'oreille et son remarquable pouvoir de discrimination des hauteurs sonores. Békésy ([2]) suppose que l'analyse en fréquence opérée par l'action mécanique de la cochlée est affinée à l'aide de connexions nerveuses d'inhibition; Licklider ([3]) admet que cette analyse en fréquence est combinée à une analyse temporelle du type autocorrélation. Je signale ici un phénomène que j'ai observé, où la reconnaissance des hauteurs sonores d'un accord musical ne peut se réduire à une simple analyse.

On demande à des élèves musiciens d'analyser des accords classés (tels que neuvième mineure, septième majeure, renversées ou non) qu'on leur joue au piano ou qu'on leur situe dans des œuvres qu'ils connaissent (par exemple, analyser le premier accord du premier scherzo de Chopin). Bien des élèves n'y parviennent pas au début de leurs études musicales : ils en deviennent capables lorsqu'ils ont étudié les chapitres d'un cours d'harmonie traitant de ces accords, et même ils peuvent alors faire de mémoire une analyse correcte (tel élève qui ne pouvait analyser le premier accord du premier scherzo de Chopin l'a fait de mémoire trois mois après, sans l'avoir entendu entre temps). Pour interpréter cela il faut bien supposer qu'il n'y a pas seulement analyse — fréquentielle ou temporelle — du signal acoustique entendu, mais bien reconnaissance de formes au sein de ce signal, véritable test d'hypothèse faisant appel au contenu de la mémoire.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) A. Moles et B. Vallancien, *Communications et langages*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 81.

([2]) G. V. Bekesy, *Experiments in hearing*, Mc Graw-Hill, 1960, p. 220.

([3]) J. C. R. Licklider, *Experientia*, 7, 1951, p. 128.

(*Institut d'Électronique de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Activité anti-TRF de la valine[3]-ocytocine. Effet inhibiteur sur les phosphatases acides adénohypophysaires du rat : étude bio- et histochimique.* Note (*) de MM. **Vratislav Schreiber**, **Zdeněk Lojda** et Mlle **Vlasta Kmentová**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude biochimique et histochimique a montré que la valine[3]-ocytocine, analogue synthétique de l'ocytocine, diminue l'activité phosphatasique acide élevée de l'adénohypophyse du rat hypothyroïdien. L'activité biochimiquement décelable des adénohypophyses normales n'est pas modifiée; l'étude histochimique montre un léger affaiblissement. L'effet inhibiteur — en utilisant la méthode histochimique — dépend de la fixation : il est maximal dans les coupes cryostatiques non fixées, net dans les coupes cryostatiques post-fixées, et minimal dans le tissu fixé par le liquide de Baker à froid. La comparaison des effets dans les systèmes bio- et histochimiques montre, qu'il s'agit vraisemblablement de la lyo-fraction des phosphatases acides adénohypophysaires, qui est inhibée par la valine[3]-ocytocine. Les résultats témoignent en faveur de l'hypothèse concernant l'activité anti-TRF de la valine[3]-ocytocine.

En étudiant l'effet TRF (« thyreotropin-releasing » facteur) des fractions peptidiques des extraits hypothalamiques [*voir* notre revue ([1])], nous avons démontré, que les fractions actives stimulent en même temps les phosphatases acides de l'adénohypophyse et la sécrétion de la TSH, ou hormone thyréostimulante. La structure moléculaire du peptide TRF de nos extraits restant inconnue, on peut penser que cette molécule pourrait être similaire à celle des hormones neurohypophysaires : vasopressine et ocytocine. Comme pour tous les autres systèmes sécrétoires, on peut supposer que tous les biocatalysateurs produits par l'hypothalamus ont une structure moléculaire voisine; nous avons essayé plusieurs analogues synthétiques pour l'activité TRF, ou anti-TRF. L'analyse des effets de plusieurs analogues ([2]), substitués dans la position 3 et 8, a montré que la valine[3]-ocytocine (VAL[3]-OT) possède une activité anti-TRF prononcée. VAL[3]-OT bloque l'effet stimulateur des préparations du TRF sur les phosphatases acides adénohypophysaires ([3]), diminue la décharge de la TSH de l'adénohypophyse *in vitro* ([4]), ne modifie pas l'activité des phosphatases acides de l'adénohypophyse normale, mais inhibe celle qui est augmentée en hypothyréose périphérique, et bloque aussi l'action stimulatrice des fractions peptidiques de l'hypothalamus sur la décharge de la TSH *in vitro* ([5]). Dans cette Note, l'effet inhibiteur de la VAL[3]-OT sur les phosphatases acides adénohypophysaires est analysé biochimiquement (dose-réaction) et histochimiquement.

Dans une série de travaux histochimiques antérieurs [([6]) à ([10])], nous avons démontré l'effet stimulateur de l'hypothyréose périphérique sur plusieurs enzymes de l'adénohypophyse du rat. Les enzymes les plus activées ont été la phosphatase acide et l'estérase non spécifique (E-600 résistante) des cellules basophiles thyréotropes. Nous avons pu démontrer, au microscope électronique, que l'activité phosphatasique

acide est localisée dans les saccules de l'appareil de Golgi et dans des corpuscules sphériques (probablement lysosomes), situés dans la « zone de Golgi » et en dehors d'elle.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé des rats mâles, descendants de la souche Wistar, de poids variant de 150 à 200 g. (Régime standard de laboratoire, acclimatation à la température de 25 ± 2°C, à la lumière du jour.) Les adénohypophyses des rats normaux et en hypothyréose périphérique (0,2 % de méthylthiouracile dans le régime durant 3 ou 5 semaines) ont été utilisées pour le dosage bio- et histochimique. L'activité phosphatasique acide dans les homogénats adénohypophysaires

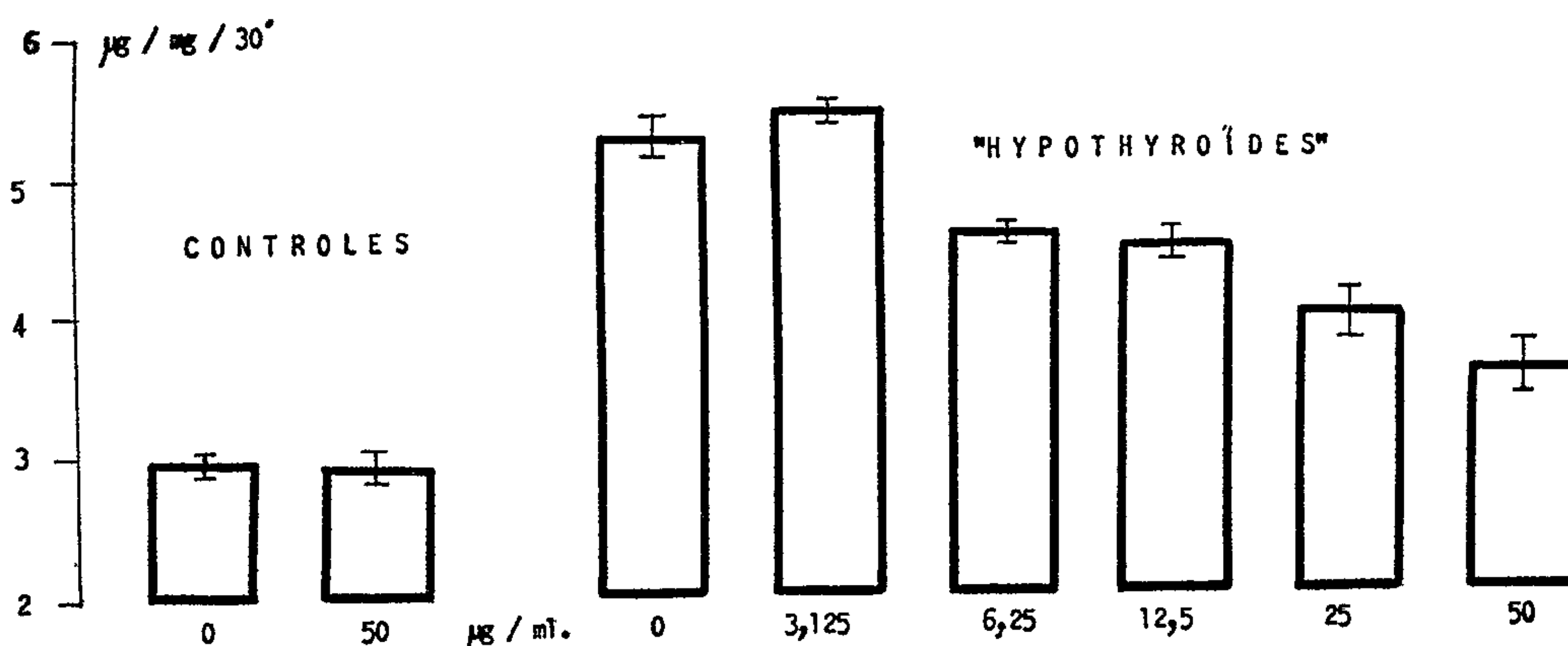


Fig. 1. — Influence de la VAL[3]-OT (concentration de 3,125 à 50 µg/ml) sur l'activité phosphatasique acide des adénohypophyses contrôles et « hypothyroïdes » *in vitro*. Activité en microgrammes de phénol libérés par 1 mg du tissu adénohypophysaire en 30 mn, *voir* tableau I.

a été déterminée par la méthode modifiée de King-Armstrong ([11]), utilisant le phénylphosphate comme substrat à pH 5,0. Pour l'étude histochimique, les adénohypophyses ont été :

1° fixées dans le liquide de Baker à froid, contenant 5 % de saccharose, lavées dans 5 % de saccharose froid et sectionnées dans un microtome réfrigéré (coupes de 10 µ);

2° fixées dans l'acétone froid et enrobées dans la paraffine;

3° congelées sur la glace sèche et sectionnées dans un cryostat (des coupes de 10 µ ont été utilisées sans fixation ou après une post-fixation par l'acétone froid ou le liquide de Baker froid pendant 10 mn). L'activité phosphatasique acide a été déterminée par la méthode de Gomori modifiée et par la méthode de couplage diazoté avec les phosphates des naphtoles ASTR- et ASBO et la pararosaniline hexazotisée ([12]).

Résultats. — La VAL[3]-OT a été ajoutée à une concentration de 50 µg/ml au liquide d'incubation, contenant l'homogénat des adénohypophyses normales et avec les adénohypophyses « hypothyroïdes » à une concentration

de 3,125 à 50 µg/ml. Les résultats sont indiqués sur le tableau I et la figure 1. On peut voir que la VAL[3]-OT ne diminue pas l'activité phosphatasique basale, mais diminue profondément l'activité augmentée des hypophyses « hypothyroïdes »; la concentration effective minimale était de 6,25 µg/ml.

Dans l'étude histochimique, la VAL[3]-OT a été ajoutée au liquide d'incubation à la concentration de 50 µg/ml; les résultats de la détermination de l'activité phosphatasique sont indiqués sur la Planche I. La VAL[3]-OT ne produit qu'une faible inhibition de l'activité basale des

TABLEAU I.

Adénohypophyses contrôles.

Groupe...	I.	II.
Nombre d'échantillons	12	12
Concentration de la VAL[3]-OT (µg/ml)	0	50
Activité phosphatasique acide (µg de phénol/mg/30 mn)	2,97 ± 0,07	2,95 ± 0,12

Adénohypophyses « hypothyroïdes ».

Groupe...	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Nombre d'échantillons	24	6	12	6	12	12
Concentration de la VAL[3]-OT (µg/ml)	0	3,125	6,25	12,5	25	50
Activité phosphatasique acide (µg de phénol/mg/30 mn)	5,3 ±0,15	5,5 ±0,06	4,6 ±0,06	4,5 ±0,11	4,0 ±0,17	3,6 ±0,21

adénohypophyses normales, on la voit surtout dans les cellules ayant une haute activité (cellules probablement thyréotropes). Dans les adénohypophyses « hypothyroïdes », l'inhibition de l'activité phosphatasique est très marquée dans les coupes cryostatiques colorées sans fixation par la technique de couplage diazoté; elle est nette dans les coupes cryostatiques post-fixées par l'acétone froid ou le liquide de Baker; elle est minimale dans les glandes fixées par le liquide de Baker et coupées avec le microtome réfrigéré.

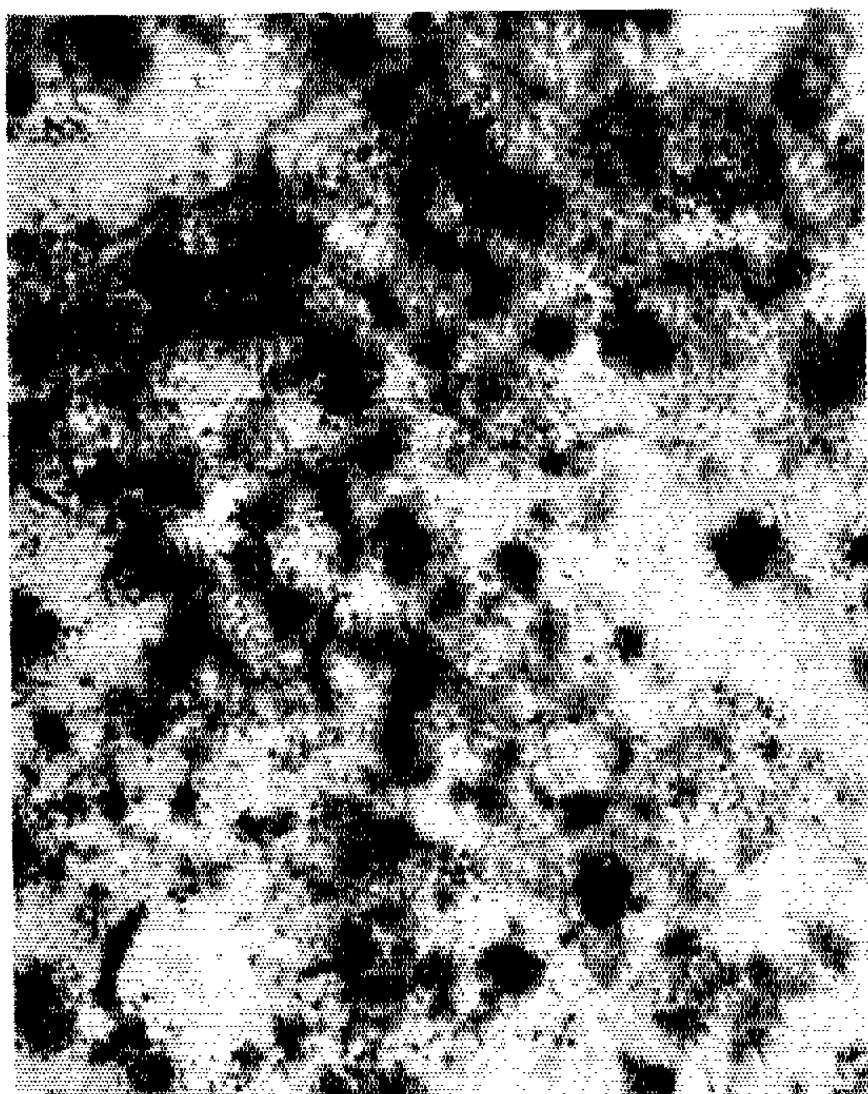
Discussion. — L'effet inhibiteur de la VAL[3]-OT dans le système biochimique *in vitro* et la dépendance de la même inhibition dans l'étude histochimique de la fixation montre, que c'est probablement la lyo-fraction

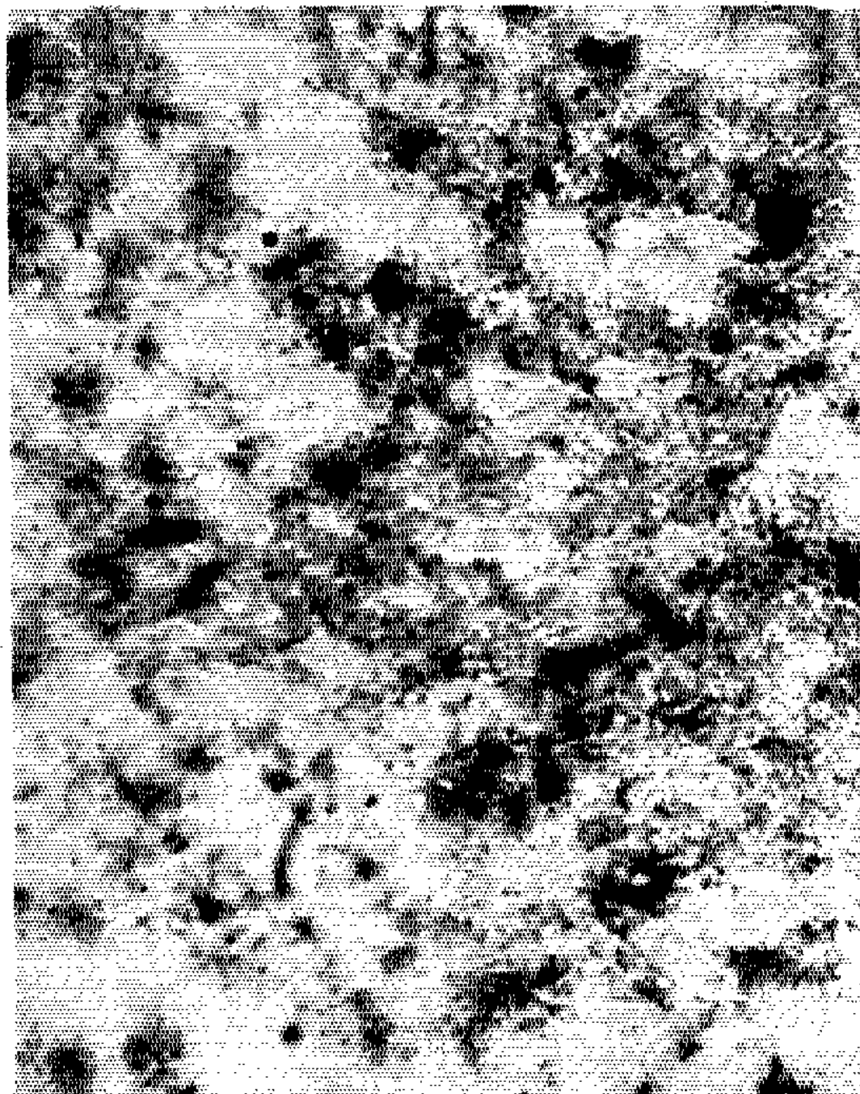
EXPLICATION DE LA PLANCHE I.

Démonstration histochimique de la phosphatase acide [naphtol-ASTR-phosphate + fuchsine hexazotisée ([12])] dans les adénohypophyses des rats contrôles sans (A) ou avec (B) la VAL[3]-OT (50 µg/ml), et dans les adénohypophyses des rats hypothyroïdes sans (C) ou avec (D) l'analogue. La positivité de la réaction (noir) est diminuée distinctement par l'incubation avec la VAL[3]-OT (G × 210).


A


B


C


D

des phosphatases acides adénohypophysaires, qui est en jeu et qui est bloquée par cet analogue de l'ocytocine. Le blocage simultané de la sécrétion de la TSH [(4), (5)] et des phosphatases acides renforce l'hypothèse de la relation des enzymes lysosomales avec la décharge hormonale.

La VAL[3]-OT possède les caractéristiques spéciales des analogues synthétiques de l'ocytocine (13); d'après les résultats de nos travaux antérieurs [(3), (4), (5)], une de ses activités est l'activité anti-TRF. Les résultats présentés dans cette Note témoignent en faveur de cette hypothèse. Aucun des 8 autres analogues examinés, ni l'ocytocine elle-même, ne produisent d'effet semblable. Comme on connaît aujourd'hui environ 100 analogues synthétiques, les possibilités de l'étude de leurs effets hypophysiotropes ou anti-hypophysiotropes sont immenses. Plusieurs questions concernant l'activité de la VAL[3]-OT sont encore ouvertes. Parmi elles, l'effet de cet analogue *in vivo*, l'effet sur les phosphatases de l'adénohypophyse des animaux castrés (ici, l'élévation de l'activité phosphatasique peut être démontrée par les méthodes histochimiques seulement), l'effet sur les phosphatases d'autres tissus et l'effet sur les autres enzymes lysosomales doivent être étudiés en premier lieu.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) V. Schreiber, *Ann. endocrin.*, Paris, 1964 (sous presse).

(2) Le Docteur Rudinger et le Docteur Jost ont mis à notre disposition les analogues synthétiques.

(3) V. Schreiber, M. Rybák et V. Kmentová, *Čas. lék. čes.*, 103, 1964, p. 646.

(4) V. Schreiber, V. Kmentová et A. Eckertová, *Experientia* (sous presse).

(5) V. Schreiber, V. Kmentová, M. Rybák et A. Eckertová, *Physiol. Bohemoslov* (sous presse).

(6) Z. Lojda, *Čsl. morfol.*, 8, 1960, p. 148.

(7) Z. Lojda et V. Schreiber, *Čsl. fysiol.*, 9, 1960, p. 377.

(8) Z. Lojda, V. Schreiber et V. Kmentová, *Čsl. fysiol.*, 9, 1960, p. 173.

(9) Z. Lojda et V. Schreiber, *Čsl. fysiol.*, 11, 1962, p. 314.

(10) Z. Lojda et V. Schreiber, *Folia Morphol.*, 13, 1962, p. 331.

(11) V. Schreiber et V. Kmentová, *Folia Biol.*, 6, 1960, p. 353.

(12) Z. Lojda, B. Večerek et H. Pelichová, *Histochemie*, 3, 1964, p. 428.

(13) B. Berde, *Pharmacologie des hormones neurohypophysaires et de leurs analogues synthétiques*, Masson, Paris, 1963.

(Laboratoire d'Endocrinologie et Métabolisme, Laboratoire d'Angéologie, Premier Institut d'Anatomie Pathologique, Faculté de Médecine, Université Charles, Prague, Tchécoslovaquie.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Détection des cellules LH dans l'hypophyse humaine par une réaction d'immunofluorescence.* Note (*) de MM. **Claude Robyn, Yves Bossaert, Pierre-Olivier Hubinont, Jean-Lambert Pasteels** et **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Le traitement de coupes d'hypophyses humaines fixées au Helly par un sérum anti-HCG spécifique permet de mettre en évidence par la technique de l'immunofluorescence, une catégorie de cellules glandulaires qu'on peut aisément caractériser par une coloration ultérieure. La démonstration d'une immunité croisée entre HCG et LH autorise à leur attribuer la sécrétion de la gonadotropine LH.

Des preuves expérimentales concordantes tendent à démontrer une parenté antigénique étroite entre la gonadotropine chorionique humaine (HCG) et l'hormone lutéinisante hypophysaire (LH). Des immunsérums anti-HCG ou anti-LH neutralisent indifféremment l'activité gonadotrope soit de préparations d'HCG, soit d'extraits hypophysaires humains à activité LH [(1), (2)]. Par ailleurs, des sérums précipitants obtenus chez l'animal par immunisation au moyen de préparations gonadotropes hautement purifiées extraites d'urine de femme enceinte (HCG) ou d'hypophyses humaines (LH), partiellement neutralisées par des extraits protidiques soit d'urine de patients hypophysectomisés (3), soit d'urine d'hommes jeunes [(4), (5)] donnent des réactions d'identité dans les tests classiques d'immunodiffusion en gélose.

Dans nos expériences, nous avons utilisé des sérums précipitants obtenus chez le Lapin par immunisation au moyen de préparations commerciales de HCG (Prégnyl Organon : 3 500 U. I/mg et HCG Roussel : 12 000 U.I/mg). Les sérums obtenus, partiellement neutralisés par des extraits protidiques d'urine de femmes non gravides, manifestent avec ces mêmes préparations d'HCG, une réaction immunologique monospécifique se traduisant dans les tests classiques d'immunodiffusion en gélose par la formation d'une seule ligne de précipitation [(6), (7)]. Ces sérums d'autre part, ont permis de mettre en évidence la HCG dans le syncitiotrophoblaste de placentas jeunes par la méthode d'immunofluorescence (8).

A partir de tels sérums, nous avons tenté de localiser les cellules LH dans l'hypophyse. Des coupes d'hypophyses humaines ont été traitées par la méthode de Coons (9), modifiée par Marshall (10). Nous avons eu recours à la technique indirecte qui consiste à fixer dans un premier temps les anticorps anti-HCG sur la coupe et à révéler dans un deuxième temps le complexe LH-anticorps à l'aide d'un immunsérum de mouton anti-γ-globulines de lapin, couplé à de l'isothiocyanate de fluorescéine.

Les premiers essais ont été effectués sur des coupes d'hypophyses non fixées débitées au cryostat. Dans ces conditions, nous avons observé une

fluorescence spécifique au niveau de certaines cellules mais il ne nous a pas été possible d'en préciser la nature en soumettant ultérieurement les mêmes coupes aux colorations cytologiques destinées à mettre en évidence les différentes catégories cellulaires de l'antéhypophyse.

Nous avons alors procédé aux mêmes essais sur des hypophyses fixées au Helly pendant 6 à 8 h, lavées à l'eau courante pendant 24 h et incluses à la paraffine. Les résultats obtenus se sont révélés tout aussi favorables que sur le matériel non fixé. L'intensité de la fluorescence n'apparaît nullement affaiblie par la fixation et cette manière de procéder présente le grand avantage que les cellules hypophysaires peuvent être par la suite aisément identifiées.

Le repérage a été pratiqué de la manière suivante : Les cellules fluorescentes sont photographiées à fort grossissement dans des champs faciles à localiser sur la coupe et celle-ci est, par la suite, soumise à l'une ou l'autre coloration histologique susceptible de mettre en évidence les éléments gonadotropes. La coupe est alors confrontée avec le cliché photographique. On peut, de cette manière, reconnaître chacune des cellules présentes dans le champs, aussi bien celles qui présentent une immunofluorescence spécifique que les autres.

Résultats. — Cinq hypophyses humaines fixées au mélange Helly ont été soumises à cette exploration, deux d'entre elles provenaient de sujets masculins (50 et 69 ans), deux autres, de sujets féminins (21 et 58 ans) et la cinquième avait été prélevée chez une fillette de 4 ans atteinte d'agénésie ovarienne.

Un premier fait doit être souligné : dans ces cinq hypophyses, les cellules basophiles classiques ne montrent aucune fluorescence spécifique. Les éléments qui manifestent cette fluorescence constituent une forme bien distincte de cellules mucoprotidiques. Ils sont présents dans toutes les hypophyses mais en plus ou moins grande abondance suivant les cas. Ils siègent principalement dans la région médiane du lobe antérieur soit rostralement, soit à proximité du lobe nerveux, mais on peut aussi en rencontrer épars dans d'autres régions de la glande. Leur identification ultérieure par des colorations cytologiques démontre que ces cellules ne correspondent pas à la totalité des éléments que l'un de nous [11] a décrit dans l'hypophyse humaine sous le terme de cellules γ. Au tétrachrome au bleu d'alizarine acide, on les distingue aisément des cellules basophiles classiques mais elles présentent une teinte bleu ardoisé qui les différencie mal des autres formes mucoprotidiques. Il n'en va pas de même à l'APS-bleu alcian; en effet, leurs granulations spécifiques très fines ne réagissent qu'à l'APS et sont roses, cependant avec l'âge, elles se chargent d'inclusions plus grosses qui réagissent au bleu alcian et qui semblent de nature lipidique. Dans l'hypophyse de la jeune femme de 21 ans, ces cellules sont nombreuses et très développées. Leur hypertrophie devient spectaculaire chez la fillette qui présentait une agénésie ovarienne. Tandis que chez

les trois sujets âgés, elles offrent un aspect rabougri et elles sont fortement chargées d'enclaves lipidiques. L'âge ne semble pas toutefois influencer leur immunofluorescence spécifique qui demeure apparemment inchangée.

L'hypophyse de la fillette présente un intérêt tout particulier car l'agénésie ovarienne a provoqué en réalité l'hypertrophie de deux types distincts d'éléments mucoprotidiques. Les uns ont des granulations spécifiques qui réagissent uniquement à l'APS et les autres, simultanément à l'APS et au bleu alcian. Or, seules, les premières se sont révélées fluorescentes. Cette dualité cellulaire est tout aussi démonstrative chez la jeune femme et elle se retrouve également dans l'hypophyse des individus âgés. A nouveau, dans toutes ces hypophyses, seules les cellules qui ne réagissent qu'à l'APS manifestent une immunofluorescence spécifique. Selon toute vraisemblance, les éléments qui réagissent simultanément à l'APS et au bleu alcian correspondent aux cellules FSH décrites chez de nombreux Mammifères. Notre observation semble donc bien démontrer qu'il n'existe pas d'immunité croisée entre LH et FSH.

A titre de témoins, nous avons traité des coupes des mêmes hypophyses soit par du sérum de lapin non immunisé, soit par un sérum anti-HCG totalement neutralisé par un extrait d'urine de femme enceinte. Dans les deux éventualités, nous n'avons observé aucune fluorescence spécifique au niveau de l'antéhypophyse.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) L. Wide, *Acta Endocr.*, suppl., 70, 1962.
(2) D. A. Goss et M. L. Taymor, *Endocrinol.* 71, 1962, p. 321.
(3) D. A. Goss et J. Lewis, *Endocrinol.* 74, 1964, p. 83.
(4) A. R. Midgley, G. B. Pierce et W. O. Weigle, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 108, 1961, p. 85.
(5) A. R. Midgley, *Exp. Cell. Res.*, 32, 1963, p. 606.
(6) Cl. Robyn, J. M. Limbosch et H. O. Hubinont, *General and Comparative Endocr.*, 3, 1963, p. 88.
(7) Cl. Robyn, Travail en préparation.
(8) Y. Bossaert, Cl. Robyn, J. M. Limbosch et P. O. Hubinont, Travail en préparation.
(9) A. H. Coons, H. J. Creech, R. N. Jones et E. Berliner, *J. Immunol.*, 45, 1942, p. 157.
(10) J. D. Marshall, W. C. Eveland et C. W. Smith, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 898.
(11) M. Herlant, *Bull. Soc. Roy. belge. Gyn. Obst.*, 28, 1958, p. 69.

(Laboratoires d'Immunologie et d'Histologie, Université libre de Bruxelles, Faculté de Médecine, 97, rue aux Laines, Bruxelles.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Identification expérimentale des cellules corticotropes antéhypophysaires chez le Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh.*); *observations au microscope optique et au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Christian Girod**, **Paul Dubois** et **Michel Curé**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de métopirone à des hamsters dorés provoque une hypertrophie des surrénales et un développement remarquable d'une catégorie cellulaire de l'antéhypophyse : ces éléments appartiennent au groupe des cellules à grains « acidophiles »; ils possèdent de fines granulations qui, sur les coupes ultrafines, atteignent 100 à 200 mμ en moyenne; les variations morphologiques et ultrastructurales de ces cellules sous l'effet du traitement par la métopirone ou par l'association métopirone-dexaméthasone conduisent à leur attribuer l'élaboration de l'hormone corticotrope antéhypophysaire.

Dans deux Notes précédentes consacrées à l'étude cytologique de la *pars distalis* de l'hypophyse de *Mesocricetus auratus* Waterh., nous avons d'une part relaté nos observations en microscopie optique sur les cellules chromophiles de cette glande (1) et d'autre part présenté quelques aspects ultrastructuraux des cellules gonadotropes antéhypophysaires (2). Poursuivant l'étude expérimentale des types cellulaires de l'antéhypophyse du Hamster doré, nous avons cherché à mettre en évidence les cellules corticotropes; pour cela, nous avons examiné les hypophyses d'animaux traités par un inhibiteur de la corticostéroïdogenèse associé ou non à un corticostéroïde de synthèse.

Matériel et méthodes d'étude. — Nous avons effectué cette série de recherches sur 16 hamsters adultes : 6 mâles et 6 femelles ont reçu de la métopirone (3) pendant 8 jours, à la dose quotidienne de 30 mg répartie chaque jour en trois injections; 4 mâles traités depuis 5 jours par la métopirone ont subi, les trois derniers jours du traitement des injections d'acétate de dexaméthasone (4) à raison de 1 mg par injection. Nous avons comparé les images obtenues dans ces conditions avec celles provenant des hypophyses de 10 témoins. L'étude de l'hypophyse en microscopie optique a été faite dans les mêmes conditions que précédemment (1); pour l'examen au microscope électronique JEM-T 6, les coupes ultra-fines de fragments de *pars distalis*, préparées à l'ultra-microtome Porter-Blum à couteaux de verre, ont été « colorées » au citrate de plomb selon Reynolds (5).

Résultats. — Nos observations peuvent se résumer de la façon suivante :

1° *Les cellules corticotropes après traitement par la métopirone.* — Sous l'effet de cet inhibiteur de la 11-β-hydroxylation, qui entraîne une hypertrophie modérée des surrénales, une catégorie cellulaire de l'antéhypophyse est hyperplasiée.

a. Au microscope optique, il s'agit de cellules localisées principalement dans la portion antérieure de la moitié ventrale de la glande; elles apparaissent turgescentes, avec un noyau volumineux; après coloration par le tétrachrome d'Herlant, elles affectent une teinte de fond bleutée tandis que de très fines granulations érythrosinophiles forment généralement un liseré en bordure du cytoplasme; ces granulations ne sont pas PAS-positives et ne peuvent être mises en évidence ni par le bleu Alcian, ni par la fuchsine-paraldéhyde, ni par l'orange G.

b. Au microscope électronique, elles se reconnaissent aisément : leurs granulations peu nombreuses, réparties à la périphérie du cytoplasme, sont petites, mais de taille variable (100 à 200 mμ en moyenne); leurs mitochondries sont plus ou moins allongées et présentent des crêtes espacées bien individualisées; leur appareil de Golgi est très développé; leur ergastoplasme apparaît sous forme de multiples vacuoles irrégulières; des ribosomes libres, parfois groupés en petits amas, se rencontrent en plus ou moins grande abondance dans leur cytoplasme.

2° *Les cellules corticotropes après traitement par la métopirone associée à la dexaméthasone.* — Sous l'influence de ce traitement, qui détermine une légère atrophie des surrénales, la même catégorie cellulaire est développée dans l'antéhypophyse; mais ces cellules présentent les particularités suivantes :

a. Au microscope optique, on retrouve dans les mêmes régions que chez les animaux recevant de la métopirone seule de volumineuses cellules affectant, au tétrachrome d'Herlant, l'aspect d'éléments « basophiles » à granulations « acidophiles »; cependant, dans ces conditions expérimentales, la charge granulaire de ces cellules est nettement plus importante : les

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

Fig. 1. — Fragment de cellule corticotrope d'un animal traité par la métopirone seule; remarquer : le nombre réduit des granulations de petite taille et leur répartition surtout en périphérie du cytoplasme; la dilatation vacuolaire des sacs ergastoplasmiques; les ribosomes libres parfois disposés en petits amas. (G × 30 000.)

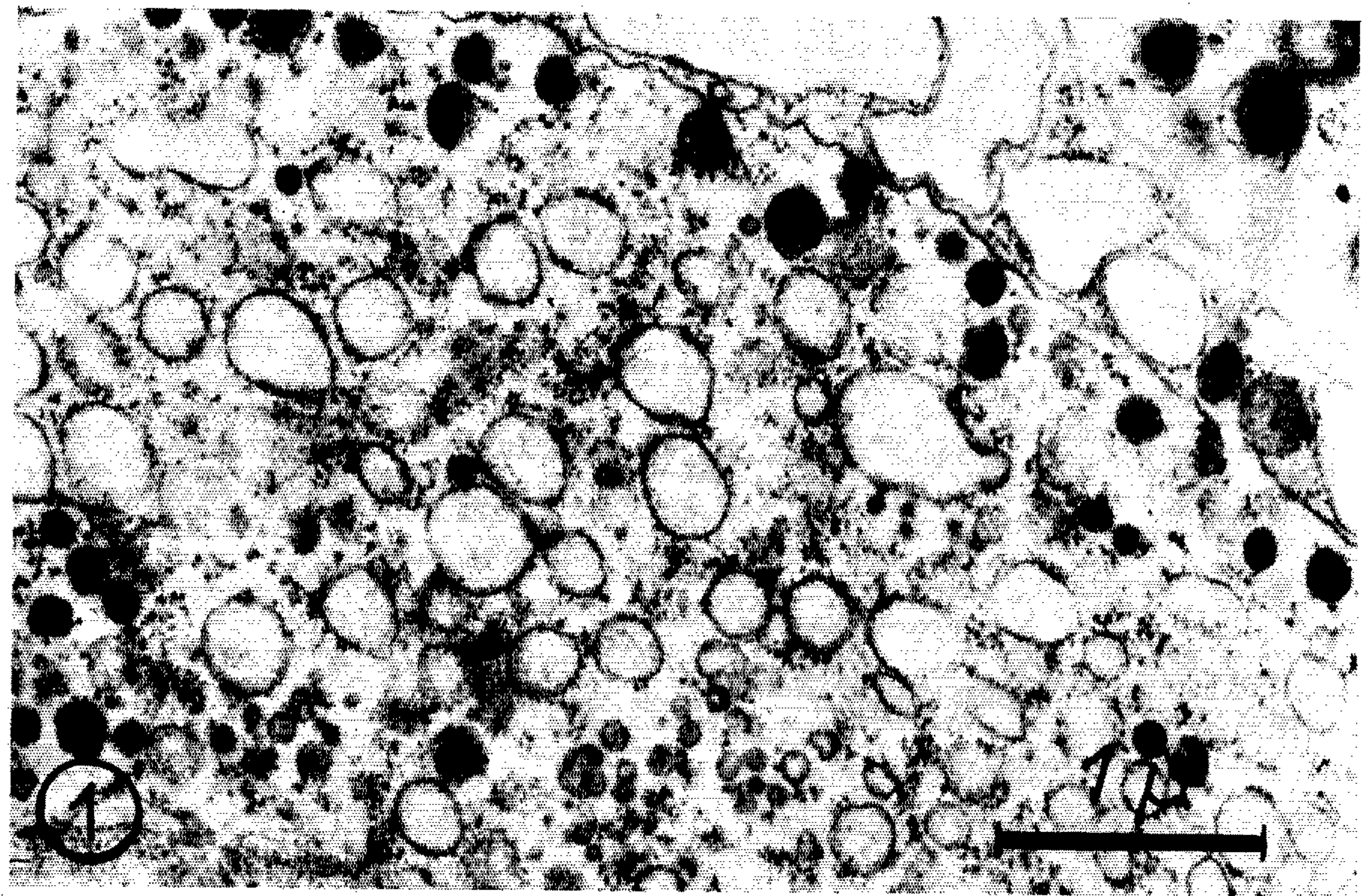
Fig. 2. — Fragment de cellule corticotrope d'un autre hamster traité par la métopirone seule; remarquer : le nombre réduit et les petites dimensions des granulations; la dilatation des éléments ergastoplasmiques; les mitochondries allongées. (G × 11 200.)

Fig. 3. — Fragment de cellule corticotrope d'un hamster traité par l'association métopirone-dexaméthasone : les granulations sont plus nombreuses et leur diamètre peut atteindre 350 mμ; même disposition de l'ergastoplasme que précédemment. (G × 28 000.)

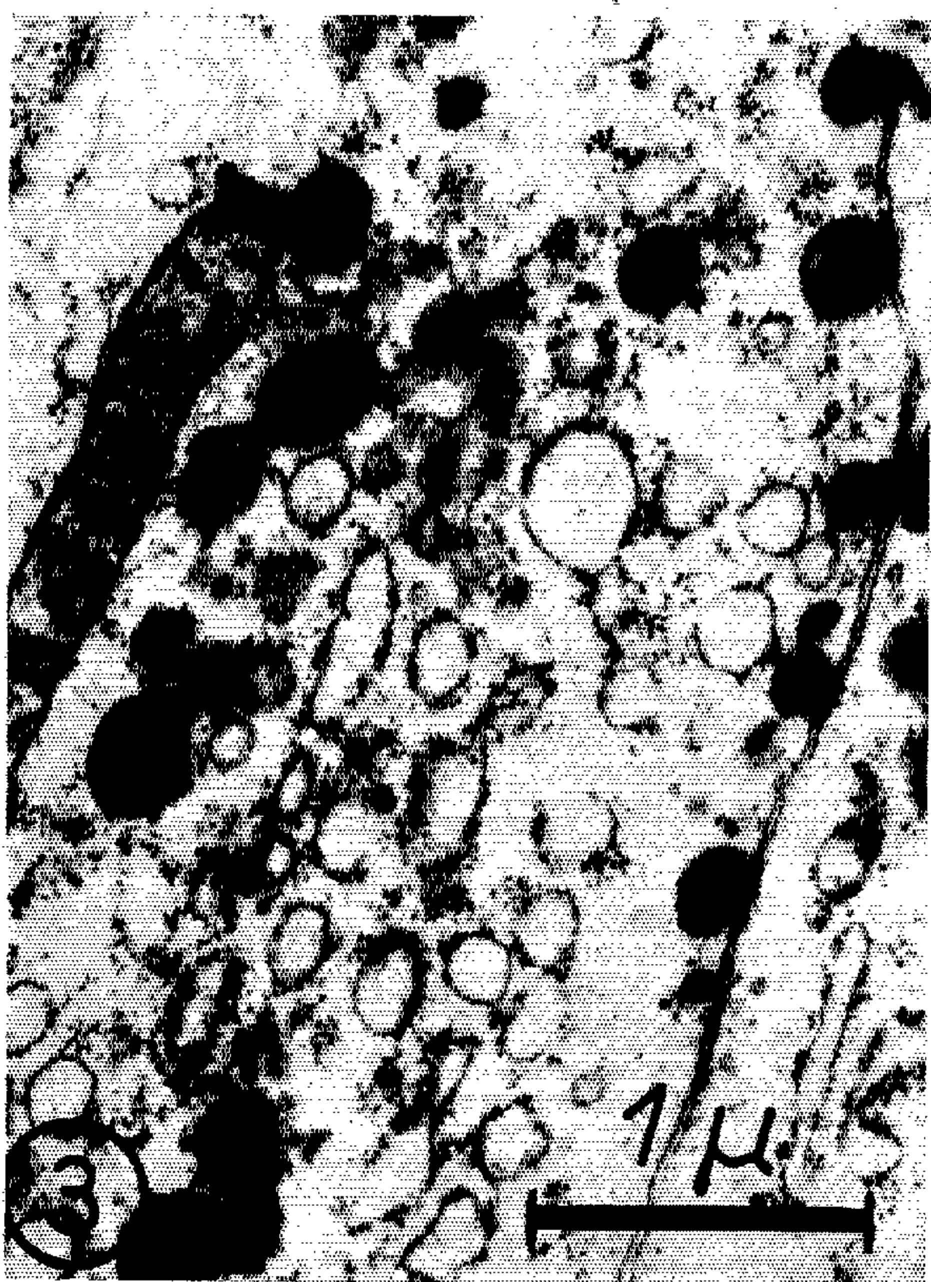
Planche II.

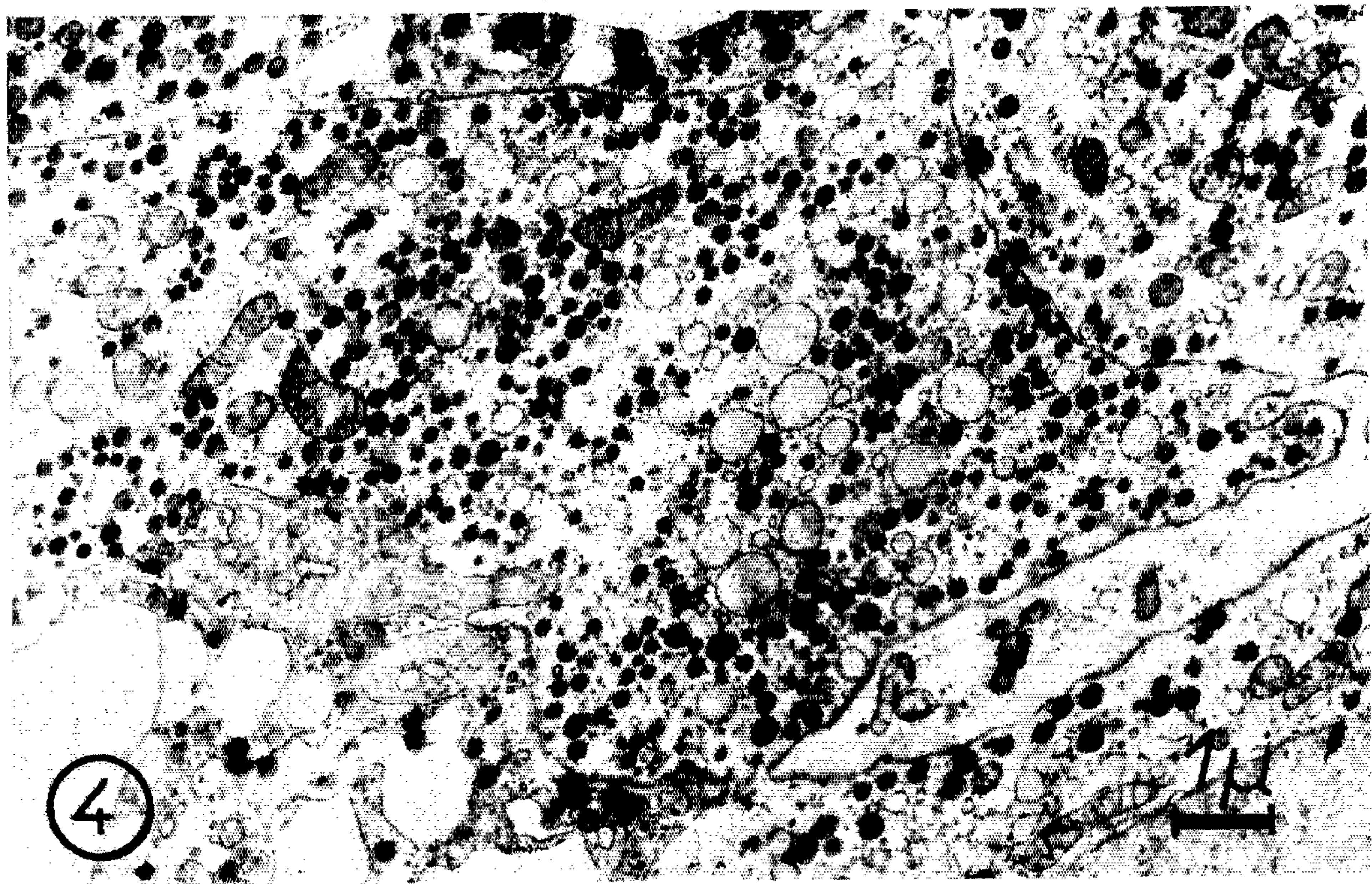
Fig. 4. — Fragment de cellule corticotrope d'un hamster traité par l'association métopirone-dexaméthasone; remarquer l'abondance des granulations plus ou moins fines et la disposition de l'ergastoplasme. (G × 11 200.)

Fig. 5 et 6. — Autres fragments de cellules corticotropes après traitement mixte métopirone-dexaméthasone. (G × 11 200.)


1
1 μ


2


3
1 μ


4
1µ


5
1µ

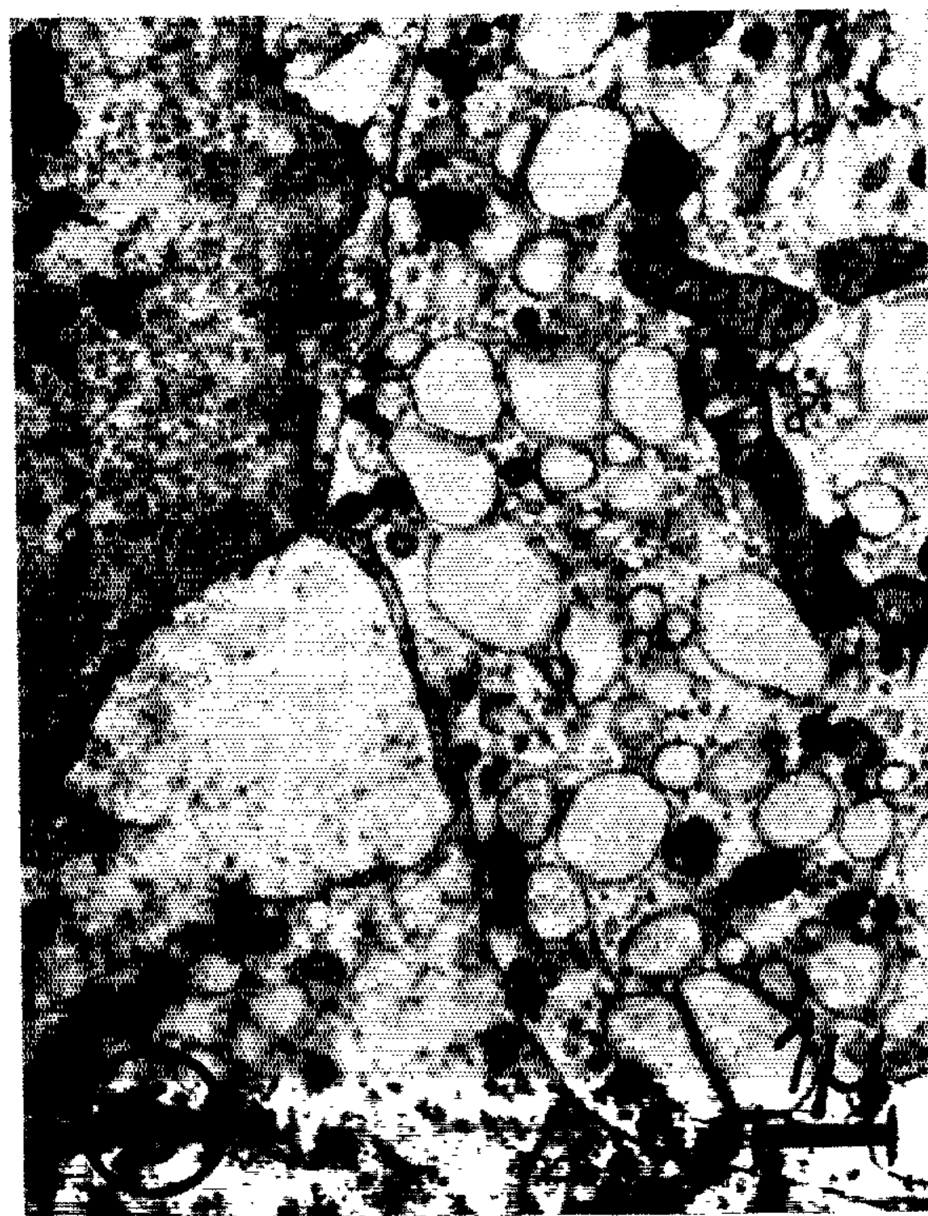

1µ

PLANCHE III.

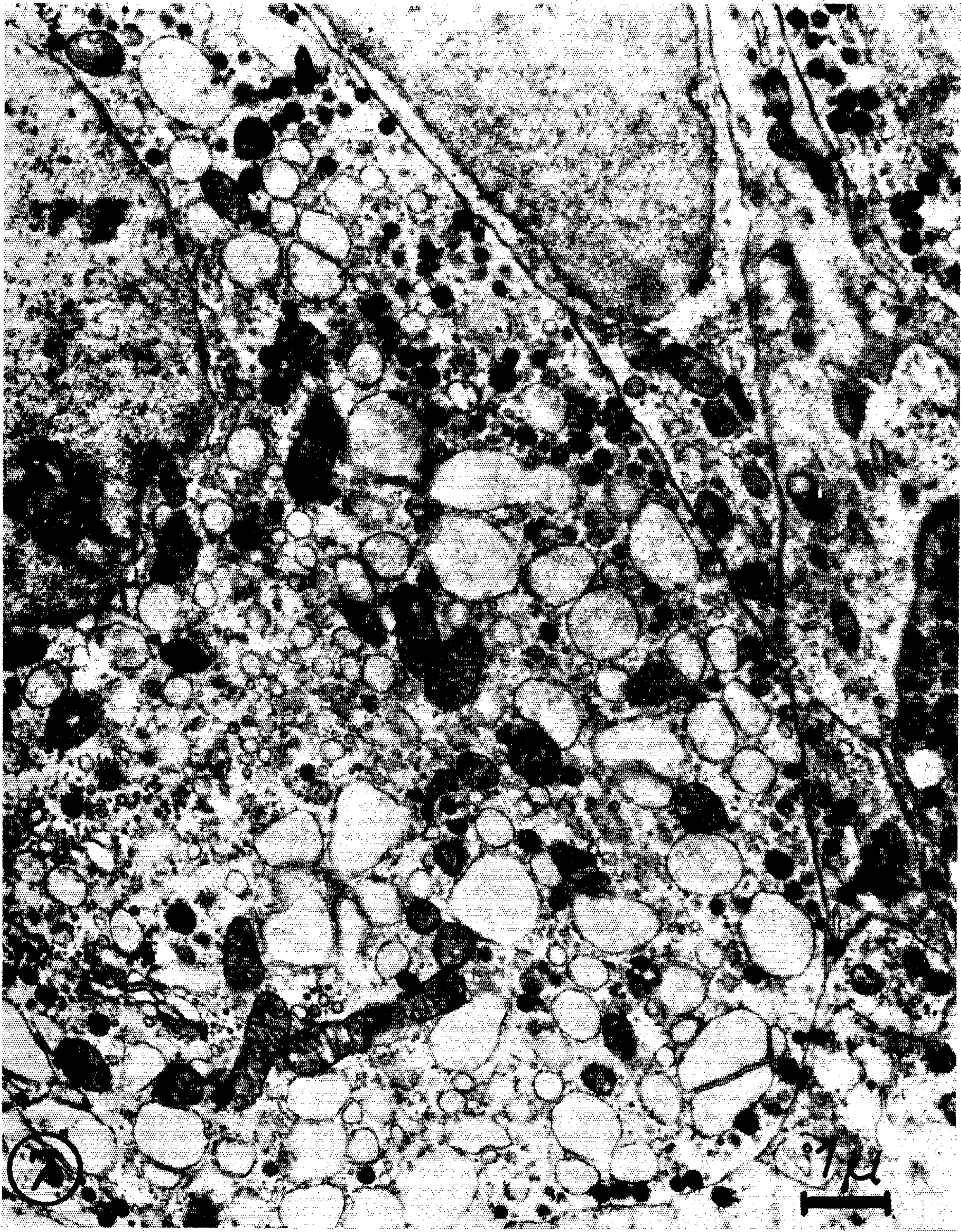


Planche III.

Fig. 7. — Fragment d'une cellule corticotrope d'un hamster traité par l'association métopirone-dexaméthasone; remarquer la répartition et la proportion des granulations (comparer avec la figure 1); noter la dilatation de l'ergastoplasme et le développement de l'appareil de Golgi. (G × 13 500.)

très fines granulations érythrosinophiles s'observent, à l'examen à l'immersion, dans tout le cytoplasme, tandis que certaines cellules possèdent en même temps un liseré granulaire périphérique.

b. Au microscope électronique, les mêmes signes d'activation des organites cytoplasmiques sont reconnaissables; on apprécie aisément l'augmentation de la charge granulaire; de plus, dans beaucoup de cellules, certaines granulations atteignent un diamètre de 250 à 350 mμ.

Discussion. — L'identification des cellules corticotropes antéhypophysaires reste controversée. Si l'École d'Herlant, par de nombreuses observations effectuées sur diverses espèces de Mammifères y compris les Primates, a montré l'existence d'un type cellulaire particulier en relation avec la fonction corticotrope antéhypophysaire [Racadot et Herlant (6), Racadot (7), (8) chez le *Chat;* Herlant et Klastersky (9), (10) chez le *Rat blanc;* Quénum et Herlant (11) chez le *Rat de Gambie;* Racadot (12) chez la *Brebis;* Bugnon (13), Bugnon et Racadot (14) chez le Porc; Girod (15), (16), (17), (18) chez le *Singe;* Herlant (19), Decourt, Herlant et coll. (20), Foncin et Le Beau (21), Herlant et Decourt (22) chez l'*Homme*], les auteurs anglo-saxons notamment discutent la réalité de ce type cellulaire. Par exemple, dans un tout récent travail, Rennels (23) affirme qu'il est encore impossible de définir l'origine cellulaire de l'ACTH chez le Rat; il estime que les cellules antéhypophysaires à disposition folliculaire décrites antérieurement par Farquhar (24) au microscope électronique représentent la source la plus probable de l'hormone corticotrope. Pour des auteurs allemands [Dhom et coll. (25), (26)] l'ACTH et la TSH proviendraient, chez le Rat, de la même cellule hypophysaire. Les résultats que nous apportons dans cette Note, et en particulier les observations en microscopie électronique, nous semblent confirmer la réalité des cellules corticotropes telles que Herlant et Racadot les ont définies.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) C. Girod, M. Curé et P. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6244.
(2) C. Girod, P. Dubois et M. Curé, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6536.
(3) Le Docteur Robin, des Laboratoires Ciba de Lyon, nous a fourni la métopirone injectable (S 4'885 Ciba).
(4) Nous avons utilisé des échantillons de Soludécadron Delagrange.
(5) E. S. Reynolds, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 208-212.
(6) J. Racadot et M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, 21, 1960, p. 828-836.
(7) J. Racadot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1970.
(8) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1931-1934.
(9) M. Herlant et J. Klastersky, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2709.
(10) M. Herlant et J. Klastersky, *C. R. Ass. Anat.*, n° 118, 1963, p. 720-729.

([11]) A. QUÉNUM et M. HERLANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1902.
([12]) J. RACADOT, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 729-732.
([13]) C. BUGNON, *Arch. Anat. Histo. et Embryo.*, 47, 1963, p. 395-407.
([14]) C. BUGNON et J. RACADOT, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1934-1937.
([15]) C. GIROD, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 297-300.
([16]) C. GIROD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1600.
([17]) C. GIROD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1157.
([18]) C. GIROD, *C. R. Ass. Anat.*, n° 121, 1964, p. 145-158.
([19]) M. HERLANT, *Actualités Endocrinol.* (*J. Endocr. Pitié*), 3e série, 1962, p. 5-16.
([20]) J. DECOURT, M. HERLANT, M. DAVID, J.-L. DE GENNES, E. BERNARD-WEIL et L. OLIVIER, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 497-507.
([21]) J.-F. FONCIN et J. LE BEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 249-252.
([22]) M. HERLANT et J. DECOURT, *Sem. Hôp. Paris*, 40, 1964, p. 1428-1431.
([23]) E. G. RENNELS, *Amer. J. Anat.*, 114, 1964, p. 71-91.
([24]) M. G. FARQUHAR, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 291 (rés.).
([25]) G. DHOM, F. BURKERT et H. U. TIETZE, *Z. Zellforsch.*, 57, 1962, p. 679-691.
([26]) G. DHOM et H.-P. SCHERER, *Virchow's Arch. path. Anat.*, 336, 1963, p. 368-382.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,*
Faculté de Médecine, avenue Rockefeller, Lyon, 8e.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *L'hormone somatotrope provoque le gigantisme chez le Têtard d'*Alytes obstetricans (*Laur.*) *hypophysectomisé.* Note (*) de M. **Christian Rémy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les opérés-traités ont un comportement normal. Après 10 mois de traitement, l'apport d'hormone somatotrope leur permet d'atteindre une taille double et un poids 7 fois supérieur à celui des plus gros têtards normaux, la morphogenèse ayant peu évolué. La croissance est harmonieuse, cependant les pattes ne grandissent pas, ce qui permet de penser que seules les hormones thyroïdiennes sont capables d'assurer le développement des membres du têtard d'*Alytes*.

Dès 1958, J. J. Bounhiol, G et P. Disclos ([1]) ont traité des têtards d'*Alytes* par l'hormone somatotrope. La croissance de ces animaux était nettement supérieure à celle des témoins, mais leur métamorphose précoce ne leur permettait pas d'atteindre une taille et un poids spectaculaires. Ayant réussi à prolonger indéfiniment la vie larvaire des têtards d'*Alytes* par ablation chirurgicale du complexe pituitaire ([2]), nous avons pensé qu'il serait possible de provoquer chez ces opérés par un traitement identique, une croissance exagérée dépassant celle observée par ces auteurs chez des têtards normaux.

Le 1er août 1963, nous avons réalisé l'ablation du complexe pituitaire chez 12 têtards de stade B_3 (pattes postérieures avec palette terminale). La mortalité post-opératoire fut nulle. A partir du 5 août, ces animaux (« opérés-traités ») ont reçu, sous anesthésie légère, une injection intrapéritonéale hebdomadaire de 0,1 ml d'hormone somatotrope du commerce (somatormone Byla) titrée à 50 unités-rat/ml. Cette dose fut doublée dès le 28 octobre, et portée à 0,3 ml à compter du 16 mars 1964. Seize têtards normaux de stade B_3 (de même provenance que les opérés) furent répartis en deux lots : un premier lot de huit animaux (« témoins-traités ») subissant le traitement par l'hormone somatotrope, le deuxième étant constitué par huit « témoins-ordinaires ». Opérés et témoins ont été pesés et toisés régulièrement.

Quarante jours après le début de l'expérience les « témoins-traités » étaient tous métamorphosés. Le poids et la taille qu'ils atteignirent avant le début de la régression caudale : 1,185 g et 4,7 cm, étaient légèrement supérieurs à ceux relevés chez les « témoins-ordinaires » (0,990 g et 4,4 cm), dont la métamorphose survint une dizaine de jours plus tard.

Les « opérés-traités » ont supporté sans dommage les injections d'hormone somatotrope (49 actuellement). Une dizaine de minutes après la piqûre, la teinte claire dorée caractéristique des hypophysoprives s'assombrissait d'une manière intense, et ce durant au moins 3 jours. Une telle réaction est certainement due à la présence d'hormone chromatotrope (CTH) qui est, comme le signale J. T. Bagnara ([3]), l'impureté la plus commune des extraits hypophysaires commerciaux. Ces têtards ont un comportement normal et

sont doués d'un appétit et d'une vivacité remarquables. Quatre d'entre eux sont morts accidentellement du 54e au 83e jour post-opératoire, trois autres ayant atteint une taille gigantesque, sont morts respectivement les 216e, 303e et 311e jour, les cinq derniers sont à l'heure actuelle toujours vivants (349e jour). Deux têtards ont pu atteindre le stade F (pattes antérieures sorties) mais sont morts les 216e et 303e jours (l'opération ayant été incomplète, comme nous l'a révélé l'examen histologique). Les autres n'ont pas dépassé le stade D (genou des pattes postérieures apparent). Cette

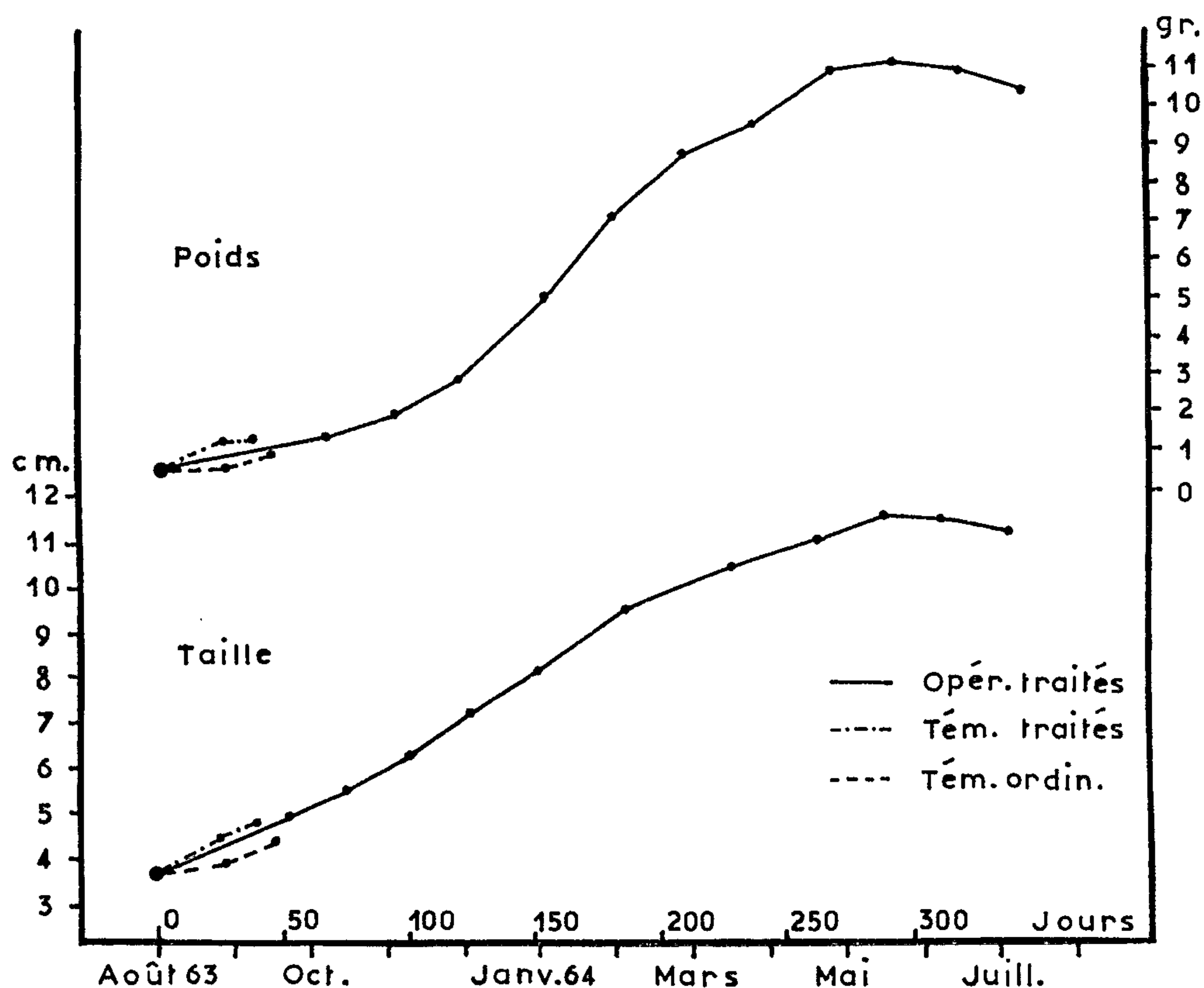


Fig. 1.

légère progression serait-elle due à des traces infimes d'hormone thyréotrope contenues dans la somatormone ?

Les courbes de la figure 1 mettent en évidence la croissance remarquable des « opérés-traités ». Le 18 mai 1964 (290e jour post-opératoire), leur taille moyenne était de 11,4 cm et leur poids moyen de 11,172 g soit 2,5 fois la taille et 10 fois le poids des « témoins-traités ». Quatre têtards sont devenus gigantesques (*fig.* 2), l'un d'eux toujours en vie mesurait le 6 juillet (340e jour) : 13,3 cm et pesait 17,080 g, les trois autres mesuraient et pesaient respectivement : 11 cm-10,550 g, 13 cm-16,465 g, 13 cm-15,455 g. La croissance des cinq survivants semble actuellement se stabiliser malgré la persistance du traitement (les courbes présentent une branche légèrement

descendante à compter du 290e jour post-opératoire, trois des plus gros animaux étant morts).

Des mensurations comparées des têtards géants et des plus grands têtards d'*Alytes* normaux (ayant passé l'hiver sans se métamorphoser; 6,5 cm et 2,331 g) mettent en évidence une taille double et un poids environ 7 fois supérieur chez les premiers. Ces géants, tant au point de vue morphologie externe qu'au point de vue organes internes (tube digestif, thyroïde, encéphale, etc.) sont bien proportionnés (taille approximativement double de la normale pour chaque partie ou organe) à l'exception cependant : *a.* de la largeur du corps, proportionnellement plus importante que chez les témoins; *b.* de la vésicule biliaire hypertrophiée, boule très dure de 9 mm



Fig. 2.

de diamètre (2 mm chez les témoins) faisant saillie sur le flanc droit de l'animal; *c.* des pattes postérieures (3 mm chez un géant et 6 mm chez un têtard normal de même stade), qui tout en ayant légèrement évolué (du stade B_3 au stade D) n'ont pas suivi la croissance générale, et sont restées à une taille proche de celle déjà atteinte lors de l'opération.

Les thyroïdes des traités : $1090 \times 1250\,\mu$ pour chacun des deux lobes ($530 \times 609\,\mu$ chez un têtard normal) ont des follicules pleins de colloïde bien colorable, mais semblent au repos, à l'exception des deux animaux ayant atteint le stade F qui présentent quelques images de résorption.

L'hormone somatotrope du commerce est donc capable de provoquer une croissance prodigieuse chez des têtards maintenus à l'état larvaire par l'ablation du complexe pituitaire. Après 10 mois de traitement, la croissance se ralentit et se stabilise au niveau atteint. H. M. Evans et J. A. Long [4], J. D. Emerson [5], H. Tuchmann-Duplessis [6] ont observé un phénomène identique chez des rats normaux ou hypophysectomisés. Néanmoins la croissance de nos têtards est beaucoup plus importante, leur poids étant 7 fois supérieur à la normale, alors que les rats traités durant 14 mois

ne dépassent pas un poids double de celui des témoins (Evans). Le squelette entièrement cartilagineux de nos animaux est certainement un élément favorable à l'action de l'hormone somatotrope. Cette dernière n'agit cependant pas sur les pattes postérieures dont la taille n'a guère augmenté. L'adénohypophyse du têtard normal, par l'intermédiaire de son hormone somatotrope ne jouerait donc aucun rôle dans la croissance des pattes, celui-ci étant dévolu seulement à la thyroïde.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J.-J. BOUNHIOL, G. DISCLOS et P. DISCLOS, *Ass. anat. XLVIe Réun.*, 1959, p. 118-123.
(2) CH. RÉMY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2912.
(3) J. T. BAGNARA, *J. exp. Zool.*, 137, 1958, p. 265-283.
(4) H. M. EVANS et J. A. LONG, *Anat. Rec.*, 21, 1921, p. 62.
(5) J. D. EMERSON, *Amer. J. Physiol.*, 181, 1955, p. 390-394.
(6) H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Act. Pharm.*, 1959, p. 259-282.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Bordeaux.*)

NUTRITION. — *Effets biologiques du chauffage de la viande en présence d'hexosamine (D-glucosamine).* Note (*) de M. **Raymond Ferrando**, Mlle **Nicole Henry** et M. **André Parodi**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le chauffage d'une viande à 90°C en présence de divers taux de D-glucosamine diminue non seulement l'efficacité des protides mais entraîne, chez les sujets d'expérience, des lésions hépatiques aiguës de nécrose hémorragique se surajoutant, dans certains cas, à des lésions de cirrhose avec hyperplasie des cellules hépatiques.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions indiqué les effets néfastes, sur la croissance du Rat, d'une farine de filet de Bœuf (muscle grand psoas) préparée par chauffage à 90°C en présence de D-glucosamine. Nous avons reproduit les mêmes expériences afin de déterminer les lésions hépatiques éventuelles.

La viande, dont l'humidité est estimée à 75 ± 6 %, est séchée en étuve ventilée à 90°C en présence d'une quantité de D-glucosamine calculée de telle sorte que le produit une fois séché renferme 11, 15 et 18 % de D-glucosamine. Nous avons également desséché du filet sans adjonction préalable de D-glucosamine. Le régime de base comprend : huile, 2 %; matières minérales, 3 %; sucre et sources de protides (farine de filet avec ou sans D-glucosamine) pour obtenir 13 % de matières protéiques brutes, q. s. %; vitamines A, D_3 et complexe B.

Les sujets d'expérience, des rats de souche Vistar, sont pesés deux fois par semaine. Ils reçoivent quotidiennement 10 g de ration. Les restes sont pesés. L'efficacité protéique est déterminée. L'expérience se poursuit pendant quatre semaines. Le foie des sujets morts en cours d'expérience est prélevé et examiné histologiquement après coloration à l'hématéine éosine. Il en est de même du foie des animaux survivants tous sacrifiés en fin d'expérience.

En ce qui concerne la croissance et l'efficacité protéique, les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

	N° des lots.			
	1.	2.	3.	4.
Nombre de sujets par lots.....	6	6	10	10
Sources de protéines et traitement.....................	Filet séché à 90°C	Filet séché à 90°C avec 11 % de D-glucosamine	Filet séché à 90°C avec 15 % de D-glucosamine	Filet séché à 90°C avec 18 % de D-glucosamine
Gain quotidien moyen par sujet (g/jour)............	2,51	0,53	0,38	0,12
Efficacité protéique..........	2,10	0,67	0,51	0,01
Mortalité (%)..............	0	33	0	30
Rapport $\frac{\text{Poids des foies}}{\text{Poids des rats}} \times 100$.	4,3	5,6	5,6	5,6

En rapportant les pourcentages de D-glucosamine non plus à la seule viande mais à l'ensemble du régime, les taux d'hexosamine sont de :

1,65 % pour le lot 2;
2,00 % » » 3;
2,45 % » » 4.

Les résultats obtenus sur le plan de la croissance comme sur celui de l'efficacité protéique confirment ceux des expériences précédentes. Croissance et efficacité protéique diminuent d'autant plus que la dose d'hexosamine ajoutée au filet pendant sa dessiccation augmente. On observe également, chez tous les rats recevant le mélange : filet + héxosamine, une augmentation du poids du foie. Celle-ci est plus accusée chez les sujets présentant des lésions de cet organe.

L'examen anatomo-pathologique du foie fait apparaître des lésions de deux types. Tantôt il s'agit de lésions nécrotiques plus ou moins étendues revêtant un aspect hémorragique, tantôt ces lésions sont accompagnées de lésions de cirrhose. Les premières sont particulièrement graves et étendues chez les animaux ayant succombé au cours de l'expérience. Les secondes apparaissent sur les sujets survivants sacrifiés en fin d'expérience. Elles ne sont pas observées chez tous les sujets des groupes 2, 3 et 4 mais seulement sur sept sujets survivants, soit un peu plus de 30 % des animaux sacrifiés. Ces lésions s'accompagnent d'images d'hyperplasie souvent très marquées, pouvant même sur un sujet représenter la seule lésion hépatique. Chez ce rat les cellules hépatiques présentent de nombreuses mitoses ainsi que de l'anisocytose; le nombre des cellules binucléées est anormalement élevé.

L'ensemble de ces lésions peut être considéré comme la conséquence d'une action toxique s'exerçant sur le parenchyme hépatique. Nous avions précédemment pensé à la toxicité des anhydrohexoses-réductones formées au cours de la réaction de Maillard. Ces observation renforcent notre hypothèse. Elles font apparaître que l'intoxication peut s'exercer selon deux modalités : aiguë ou subaiguë; l'intoxication aiguë entraînant les lésions du premier type (nécrose hémorragique); l'intoxication subaiguë provoquant des lésions de cirrhose.

(*) Séance du 20 juillet 1964.
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1161.

(*Laboratoire de Nutrition et d'Alimentation*
et *Laboratoire d'Histologie et d'Anatomie pathologique*
de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort, Seine.)

BIOLOGIE. — *Influence de la date de fécondation des femelles sur la multiplication d'*Acanthoscelides obtectus *Say* (*Insecte coléoptère*). Note (*) de M. Vincent Labeyrie, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La reproduction parthénogénétique d'*Acanthoscelides obtectus* avait été supposée, mais Carle [1] a montré que les œufs non fécondés ne donnent aucune descendance.

Nous avons évalué l'importance de la ponte des femelles vierges. Les expériences ont porté sur des femelles nées isolées, de poids homogénéisé (6 à 7 mg), alimentées d'eau miellée.

La stimulation de l'ovogenèse et de la ponte par la plante hôte [2] était assurée par la présence de deux grains de haricot dans les boîtes de Pétri servant aux élevages individuels.

	Stimulation par la plante hôte.	Durée de la période considérée (jours).	Nombre		Pour-cent de pondeuses.	Total d'œufs émis.	Moyenne par	
			de femelles.	de pondeuses.			pondeuse.	femelle.
Vierges.....	+	4	33	11	33,33	23	2,09	0,70
Fécondées...	+	4	56	54	96,43	1 848	34,22	33,00
Vierges.....	+	10	15	10	66,67	26	2,60	1,73
Fécondées...	+	10	73	73	100	4 871	66,72	66,72
Vierges.....	0	4	19	0	0	0	0	0
Fécondées...	0	4	79	7	8,86	14	2,00	0,19
Vierges.....	0	8	19	3	15,79	10	3,33	0,53
Fécondées..	0	8	80	25	31,25	162	6,48	2,025

Les femelles stériles pondent toujours beaucoup moins que les autres; leur production moyenne ne dépasse guère trois œufs.

L'influence de la fécondation sur l'émission des œufs est donc beaucoup plus importante que celle observée chez *Drosophila melanogaster* Meig. [3].

Même en présence de stimulation par la plante hôte, la fécondation conditionne l'émission d'un nombre appréciable d'œufs.

Toutefois, la fécondation seule ne permet la ponte que chez certaines femelles non stimulées par la plante hôte [4].

Bien que le nombre d'œufs stériles soit toujours très faible, il faut examiner si leur émission peut affecter le dépôt ultérieur d'œufs normaux après une fécondation tardive, et si l'absence du mâle perturbe l'ovogenèse, les *corpora allata* pouvant être stimulés par voie nerveuse lors de la copulation comme Engelmann [5] l'a signalé chez *Diploptera punctata* Esch.

Nous avons donc examiné l'influence de la date de présence de mâles, et, par conséquent, du moment où il peut y avoir copulation et fécondation, d'une part sur la quantité d'œufs émis par les femelles, d'autre part sur la proportion d'œufs donnant des descendants.

Les mâles utilisés, pesant de 5 à 6 mg, étaient tous âgés de 48 h.

Toutes les femelles étaient stimulées dès leur naissance par la présence de deux grains de haricot.

Date d'introduction du mâle.	Durée de la présence du mâle. (h).	Nombre de femelles.	Ponte totale moyenne.	% d'œufs donnant des descendants.	Ponte moyenne des 10 premiers jours.	% d'œufs des 10 premiers jours donnant des descendants.	Moyenne de ponte du jour d'introduction des mâles.
1er jour...	24	20	71,40	77,74	64,70	79,78	11,05
1er » ...	48	18	71,28	76,77	66,22	77,70	–
2e » ...	24 (*)	18	71,22	76,57	69,44	76,04	12,11
5e » ...	24	17	69,29	80,46	67,36	80,72	30,65
11e » ...	24	16	47,67	79,21	–	–	26,67

(*) Tous les 2 jours.

Trois femelles (une dans chacune des trois dernières séries) n'ayant pas donné de descendants, ont été éliminées des calculs. Le pourcentage de femelles stériles malgré la présence limitée du mâle est donc insignifiant (3,37) et beaucoup plus faible que celui observé chez *Drosophila melanogaster* (39,35) en présence constante du mâle ([6]).

La fécondité totale est inchangée sauf quand l'introduction du mâle est différée jusqu'au 11e jour. Dans ce cas, la diminution par rapport aux autres séries, est d'au moins 9 œufs et d'au plus 37 œufs, elle est hautement significative (F = 13,8 pour 1 et 50 D. L.).

La proportion d'œufs donnant des descendants est toujours très élevée et sans relation avec l'âge de la femelle au moment de l'émission des œufs. Le contrôle étant effectué au moment de l'apparition des adultes de la génération suivante, le déchet peut être dû à la mortalité pendant le développement.

Enfin l'effectif de ponte du jour d'introduction du mâle ne présente pas de modification significative (F inférieur à 1) lorsque celle-ci est effectuée le 11e jour au lieu du 5e. Mais par contre dans ces deux cas, il est significativement plus important (F = 35,5 pour 1 et 68 D. L.) que lorsque l'introduction a lieu le 1er ou le 2e jour. L'intervalle de confiance de la différence est 11 et 36 œufs.

Ces résultats montrent que *des femelles stimulées par la plante hôte, et qui n'émettent pratiquement pas d'œufs tant qu'elles n'ont pas été fécondées, libèrent immédiatement un effectif important dès qu'elles ont copulé.*

L'ovogenèse ne dépend donc pas de l'acte copulatoire ou de l'état de la spermathèque, car la faiblesse du nombre des œufs émis en présence du mâle le 1er ou le 2e jour indique que les femelles à la naissance contiennent très peu d'œufs mûrs.

L'absence de copulation se traduit exclusivement par le blocage de l'émission des œufs.

La rétention des œufs ainsi provoquée n'est accompagnée d'aucun phénomène cytologique compromettant une activité génitale ultérieure et ne modifie donc pas la proportion d'œufs viables, même lorsque le mâle n'est introduit que le 5e jour, c'est-à-dire, à un âge où les femelles fécondées dès le début ont déposé 50 % de leurs œufs.

Toutefois l'introduction du mâle le 11e jour, lorsque les femelles imprégnées dès leur naissance ont déjà émis plus de 90 % de leurs œufs, provoque une diminution de la fécondité totale. Celle-ci n'étant pas accompagnée d'une réduction de la fertilité des œufs émis, signifie que l'atrésie, liée à la rétention prolongée, affecte les ovocytes en cours d'évolution et non les œufs chorionés stockés dans les oviductes.

La proportion d'œufs fertiles ne dépend pas du temps écoulé entre l'insémination et l'émission. Chez *Acanthoscelides obtectus*, comme chez de très nombreux Insectes, une copulation unique au début de la vie imaginale permet la fécondation de l'ensemble des œufs émis au cours de sa vie par la femelle.

Bien que la copulation déclenche immédiatement l'émission des œufs mûrs contenus dans les oviductes, la répétition de l'acte, liée à une introduction périodique de mâle, n'augmente ni le nombre des œufs pondus, ni le nombre de jours de ponte.

Ainsi la multiplication d'*Acanthoscelides obtectus* n'est pas affectée par la date à laquelle s'effectue l'insémination, à condition toutefois qu'elle se produise avant que les femelles n'aient atteint l'âge où elles ont normalement expulsé tous leurs œufs.

Une rencontre unique avec le mâle, au cours des 10 *premiers jours de la vie imaginale, permet le maintien du taux de multiplication normal.*

La capacité de découverte des femelles par le mâle peut donc seule influer sur le taux de multiplication quand la densité de la population est très faible.

Or, le taux de multiplication demeurant inchangé (75) dans des récipients contenant 500 haricots et quatre femelles vierges, même en présence d'un seul mâle, on peut en conclure que celui-ci a été capable de découvrir les quatre femelles en moins de 10 jours.

L'ensemble de ces facteurs permet la multiplication d'*A. obtectus* lorsque la population d'adultes est très faible.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) P. Carle, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(2) V. Lapeyrie, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 615.
(3) J. David, *Ann. Univ. Lyon (Sc. Nat.)*, 11-12, 1960, p. 153-180.
(4) V. Labeyrie, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2626.
(5) F. Engelmann, *Biol. bull.*, 116 (3), 1959, p. 406.
(6) J. David et J. Croissant, *Ann. Univ. Lyon (Sc. Nat.)*, 9, 1956, p. 73-128.

(Collège Scientifique Universitaire de Tours, Laboratoire de Biologie animale.)

BIOLOGIE. — *Homotransplantation de cæcum de l'intestin moyen chez* Orchestia gammarella *Pallas* (*Crustacé, Amphipode*). Note (*) de M. **François Graf**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Amphipodes, il y a, avant la mue, mise en réserve de calcium dans les cæcums de l'intestin moyen. Des expériences d'homotransplantation démontrent que ces cæcums élaborent les concrétions calcaires qu'ils renferment.

Avant la mue, les Crustacés Amphipodes, mettent en réserve du calcium [Graf ([1])]. Des concrétions de carbonate de calcium apparaissent en effet dans les cæcums de l'intestin moyen durant l'étape D''_1 [définie par H. Charniaux-Legrand ([2])] et s'y accumulent jusqu'à la mue. L'importance de ce stockage est en relation avec le mode de vie du Crustacé : considérable chez les *Talitridæ*, plus faible chez les *Gammaridæ* hypogés, insignifiant chez les *Gammaridæ* épigés. Ces réserves sont comparables aux gastrolithes des Écrevisses [D. F. Travis ([3])], elles sont en effet utilisées pour la consolidation du nouveau squelette. Mais cette analogie des réserves des Amphipodes avec les gastrolithes de Décapodes n'est pas parfaite en ce qui concerne leur localisation : cæcums postérieurs pour les seconds. De plus, si chez les Écrevisses la localisation des gastrolithes correspond à leur lieu d'élaboration ([3]), on pouvait cependant émettre deux hypothèses au sujet des Amphipodes : ou bien leurs cæcums postérieurs élaborent et stockent les concrétions calcaires, ou bien dans ces diverticules intestinaux s'accumulent des réserves élaborées dans une autre région du tube digestif.

Afin de vérifier la première hypothèse, nous avons effectué des homotransplantations de cæcum postérieur chez le Talitridé *Orchestia gammarella*. Un cæcum prélevé sur un individu de cette espèce est implanté dorsalement dans la cavité générale d'un Amphipode de même espèce. L'étape d'intermue du donneur et de l'hôte est déterminée avant l'implantation.

Les transplantations sont effectuées entre individus de même sexe, de même taille, de même étape d'intermue ou d'étapes différentes. Avant l'implantation, le cæcum du donneur est observé au microscope polarisant afin de vérifier s'il contient ou non des cristaux. Les individus hôtes sont sacrifiés à la première mue postopératoire.

— Sur 40 cas où *donneur et receveur en étaient à la même étape d'intermue* au moment de la transplantation, dix cæcums (*voir* tableau I) ont été retrouvés en excellent état lors de la mue de l'hôte.

Les cæcums 1 à 7, qui ne contenaient aucun cristal lors du prélèvement, renferment des concrétions au moment de la mue de l'hôte, c'est-à-dire 15 à 24 jours après leur transplantation.

Ces concrétions sont formées de carbonate de calcium mais diffèrent sensiblement des sphérolithes normaux quant à leur structure. Elles sont généralement de forme cylindrique, ne présentent pas de stries d'accroissement nettes et de ce fait montrent, entre nicols croisés, une croix noire diffuse.

TABLEAU I.

	Étape du donneur.	Étape du receveur.	Nombre de jours avant la mue post opératoire.
1 et 2	B (sans cristaux)	→ B	17 et 24
3, 4 et 5	C (sans cristaux)	→ C	16, 20 et 22
6 et 7	D'_{1a} (sans cristaux)	→ D'_{1a}	15 et 18
8 et 9	D''_1 (avec cristaux)	→ D''_1	5 et 6
10	B (avec cristaux)	→ B	28

Ainsi, nous pouvons affirmer que ce sont les cæcums de l'intestin moyen qui élaborent les concrétions calcaires qu'ils contiennent.

Les cæcums 8, 9 et 10 qui contenaient des cristaux normaux lors de la transplantation renferment, à la mue de l'hôte (5 à 28 jours après l'implantation), en plus de sphérolithes normaux, des concrétions cylindriques semblables à celles rencontrées dans les cas précédents. Les concrétions contenues dans l'implant ont donc persisté et de nouvelles ont été élaborées.

— Sur 40 cas où *donneur et receveur étaient parvenus à des étapes d'intermue différentes*, un seul implant a partiellement survécu. Il s'agit d'un cæcum rempli de cristaux (D_2) greffé à un individu C. L'hôte a mué 31 jours après l'implantation; l'implant renferme alors des cristaux de forme irrégulière qui semblent résulter d'une décomposition des cristaux implantés, ainsi que quelques concrétions cylindriques nouvellement formées. Notons de plus que, dans ce cas, de très nombreux cristaux sont accolés aux parois externes des organes digestifs (intestin, cæcums postérieurs et cæcums hépatiques); nous pouvons supposer que ces cristaux proviennent d'une décomposition partielle des concrétions implantées et qu'ils ont été disséminés dans la cavité générale de l'hôte.

— Enfin, dans les nombreux cas où l'implant n'a pas survécu convenablement jusqu'à la mue, il renferme toujours un abondant corps brun et, dans la majorité de ces cas, des cristaux de forme irrégulière qui semblent être absorbés par ce corps brun. En rapport avec ce fait, signalons que nous avons pu observer la présence de corps bruns absolument identiques chez deux *Orchestia cavimana* Heller : le cæcum postérieur qui contenait le corps brun était atrophié, l'autre, hypertrophié, renfermait une quantité double de concrétions.

Il semble donc que les cæcums postérieurs implantés aient plus de chances de survivre lorsque la transplantation est effectuée entre deux individus arrivés à la même étape d'intermue; l'étude histologique de

ces cæcums montre d'ailleurs que leur structure varie suivant les étapes d'intermue.

Lorsque l'implant survit, il produit des concrétions calcaires légèrement atypiques comme le sont les facteurs de leur morphogenèse.

(*) Séance du 6 juillet 1964.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2191.
(2) *Arch. zoo. exp. et gén.*, 88, 1952, p. 178-204.
(3) *Biol. Bull.*, 118, 1960, p. 137.

(Laboratoire de Biologie animale et générale de la Faculté des Sciences de Dijon.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude ultrastructurale de l'influence de l'hormone cérébrale des Néréidiens sur le développement des ovocytes de* Nereis diversicolor *O. F. Müller* (*Annélide Polychète*) *en culture organotypique* [1]. Note [*] de MM. **Maurice Durchon** et **Benoni Boilly** présentée par M. Étienne Wolff.

L'examen ultrastructural d'ovocytes de *Nereis diversicolor* cultivés *in vitro* montre que l'absence d'hormone cérébrale déclenche des processus rapides de maturation au niveau de la membrane ovocytaire et du cytoplasme. Cette maturation expérimentale s'accompagne de la formation de nombreuses lamelles annelées dans la zone périnucléaire, indice d'une synthèse active de RNA.

Il a été établi au cours de ces dernières années que l'hormone cérébrale des Néréidiens exerce une influence inhibitrice au cours de l'ovogenèse. En son absence, les ovocytes subissent un rapide accroissement de taille (Hauenschild, 1956) [2], (Choquet, 1962) [3], (Clark et Ruston, 1963) [4]. Récemment, Durchon et Dhainaut [5] ont montré qu'en culture organotypique les ovocytes de *Nereis diversicolor*, soustraits à l'influence hormonale, présentent une synthèse importante de RNA qui se localise essentiellement dans la zone périnucléaire. Ces résultats nous ont incités à entreprendre une étude de l'ultrastructure d'ovocytes cultivés en présence ou en absence d'hormone.

Matériel et techniques. — Les ovocytes dont l'ultrastructure a été étudiée proviennent des séries de culture effectuées par Durchon et Dhainaut [5], ce qui a permis de confronter les observations effectuées en microscopies optique et électronique.

Pour chaque culture ont été examinés : des ovocytes fixés au moment de l'explantation, des ovocytes cultivés pendant 10 et 20 jours soit en absence (parapodes isolés), soit en présence d'hormone (parapodes associés à un prostomium).

Les fixations ont été effectuées à l'acide osmique à 2 % dans le tampon Millonig, les inclusions à l'Épon. Les coupes colorées selon Karnowsky ont été examinés aux microscopes Hitachi HU-11-A et Siemens Elmiskop 1.

Résultats. — 1° *Ovocytes cultivés en présence d'hormone.* — Dans les parapodes associés à un prostomium, l'ultrastructure des ovocytes après 10 et 20 jours de culture est semblable à celle des ovocytes fixés au moment de l'explantation. En coupe radiale, la paroi de l'ovocyte se montre traversée par un système de microvillosités disposées en quinconce (*fig.* 1). Ces formations ont été décrites antérieurement par l'un de nous (Boilly, 1964) [6]. Le cytoplasme périphérique ne présente pas de granules sous-corticaux. Un Golgi important est disposé parallèlement à la membrane ovocytaire (*fig.* 1). La zone cytoplasmique profonde renferme des globules vitellins très osmiophiles. Enfin, les grains de Palade et les mitochondries

sont uniformément répartis dans l'aire cytoplasmique. Cette ultrastructure se maintient constante pendant les 20 jours de culture.

2° *Ovocytes cultivés en l'absence d'hormone.* — Dès le 10e jour de culture d'importantes modifications apparaissent dans les ovocytes soustraits à l'influence hormonale. Au niveau de la paroi les microvillosités ont disparu; corrélativement on observe de rares macrovillosités (*fig.* 2). Dans la zone cytoplasmique périphérique le Golgi n'est plus visible, mais de nombreux granules sous-corticaux ont pris naissance. Les globules vitellins ont une densité électronique plus faible que celle des ovocytes cultivés en présence d'hormone.

Au 20e jour les remaniements se sont encore accentués. Dans la membrane les macrovillosités s'observent très rarement; les granules sous-corticaux sont en voie de disparition; les globules vitellins dont les limites ne sont plus visibles perdent leur individualité. La zone périnucléaire est occupée, en certains endroits, par de remarquables structures lamellaires (*fig* 3 et 4), qui s'observent parfois sur plus de 90 rangées en profondeur et sur une longueur de 20 μ; l'observation à un plus fort grossissement (20 000) et sur coupes tangentielles permet de remarquer une répétition régulière de formes annulaires d'un diamètre total de 1400 Å, semblables aux pores nucléaires. D'autre part, une liaison étroite existe entre l'ergastoplasme et l'extrémité des lamelles annelées (*fig.* 3). Ces formations correspondent aux amas basophiles, de structure fibrillaire, observés par Durchon et Dhainaut ([5]) en microscopie optique. Des lamelles annelées ont déjà été observées par divers auteurs, en particulier dans des ovocytes d'Invertébrés (Afzelius, Rebhun, Merriam) [([7]) à ([10])], d'Amphibiens (Wischnitzer) ([11]), des spermatocytes d'Écrevisse (Ruthman) ([12]) et divers tissus cancéreux (Epstein, Schulz, Binggeli, Chambers et Weiser) [([13]) à ([17])]. Ces structures dont l'origine et le rôle restent énigmatiques ont comme caractéristiques d'être fréquentes dans les cellules en cours de division ou en croissance rapide (Porter) ([18]). Leur basophilie est certainement corrélative d'une teneur élevée en RNA, quoique l'examen ultrastructural n'ait pas permis d'observer d'une façon précise la présence de grains de Palade.

Conclusion. — Les observations effectuées montrent que l'ultrastructure d'ovocytes de *N. diversicolor* cultivés en présence d'hormone cérébrale ne

Explication des Figures.

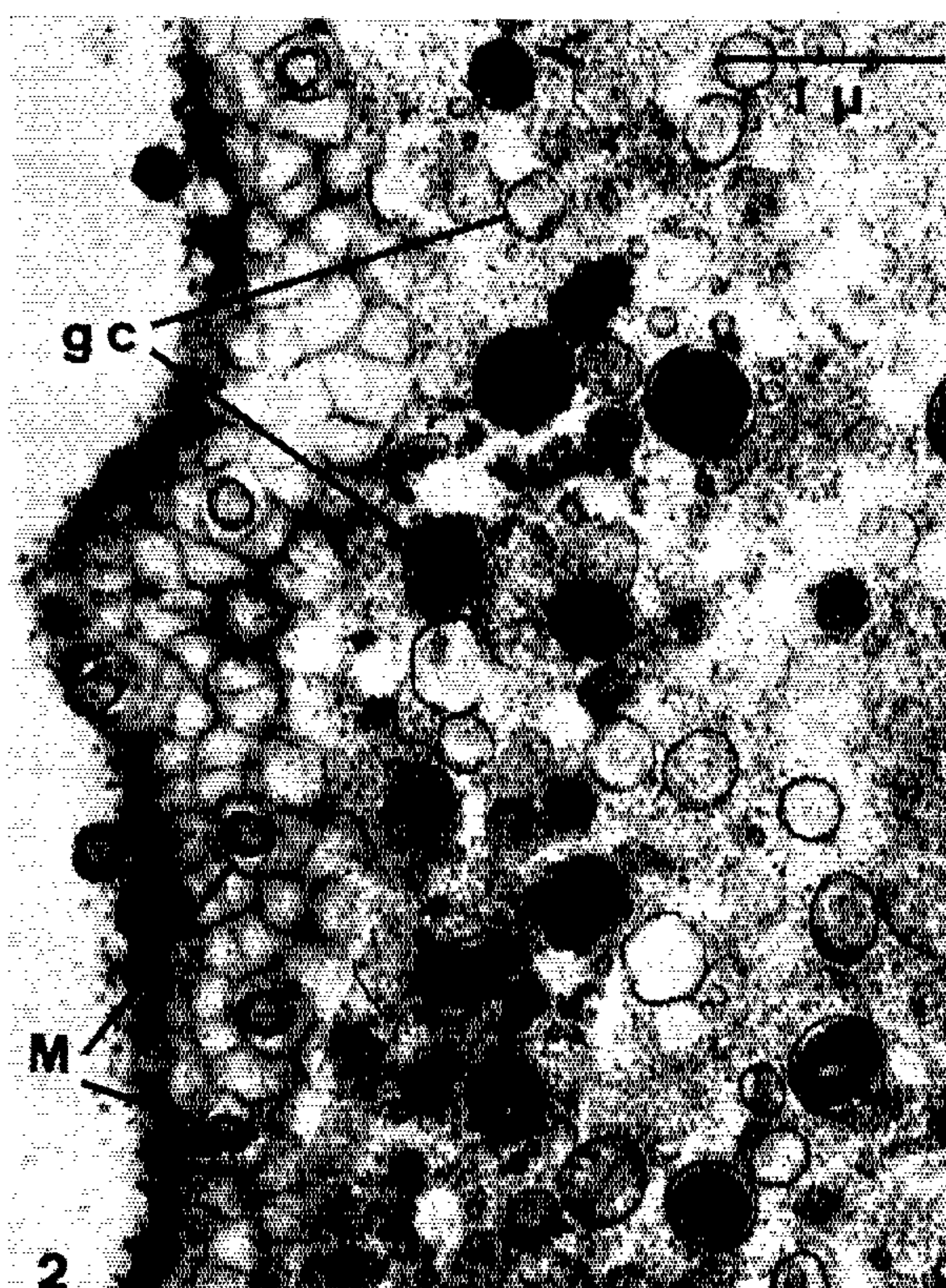
Fig. 1. — Zone superficielle d'un ovocyte après 20 jours de culture en présence d'hormone. G, Golgi; m, microvillosités; v, vitellus.

Fig. 2. — Zone superficielle d'un ovocyte après 10 jours de culture en absence d'hormone (coupe tangentielle). gc, granules sous-corticaux; M, macrovillosités.

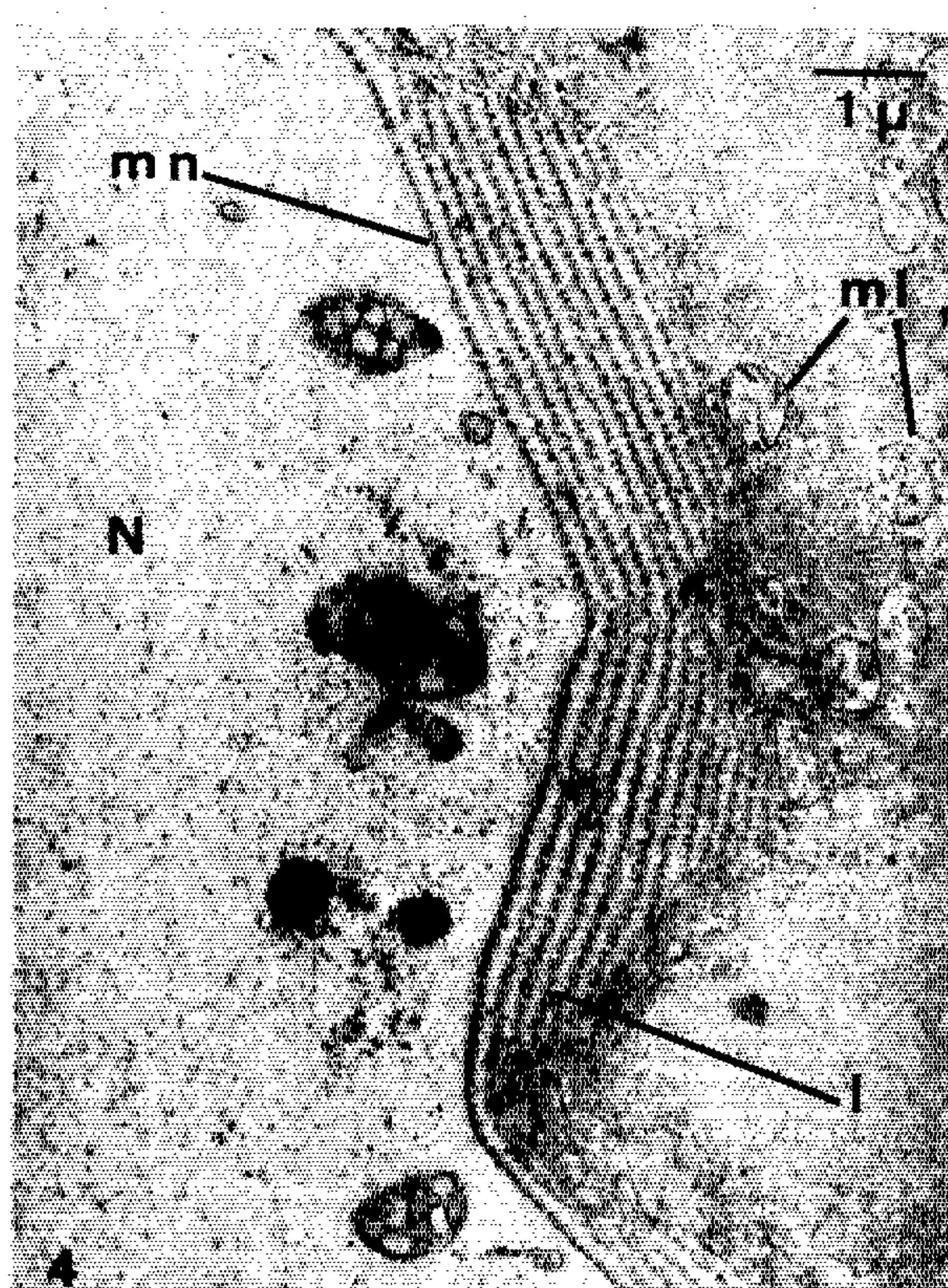
Fig. 3. — Développement de lamelles annelées après 20 jours de culture en absence d'hormone; e, ergastoplasme; l, lamelles annelées; mi, mitochondries.

Fig. 4. — Lamelles annelées (20 jours de culture sans hormone). l, lamelles annelées; mi, mitochondries; mn, membrane nucléaire; N, noyau.


1 μ
m
G
1


1 μ
g c
M
2


1 μ
l
mi


1 μ
m n
ml
N
l
4

subit pas de modifications. Mais dans les parapodes isolés et donc soustraits à l'influence hormonale on assiste à de profonds changements; les transformations de la membrane ovocytaire, la disparition du Golgi, s'observent également dans les ovocytes qui subissent une maturation naturelle (Boilly, inédit). Cette constatation plaide en faveur d'une brusque maturation provoquée dans les ovocytes cultivés en l'absence d'hormone. Mais cette maturation expérimentale se traduit en fait par un hyperfonctionnement cellulaire dont l'intense développement de lamelles annelées semble être la manifestation essentielle. Ces observations incitent à penser qu'un dérèglement survient dans les synthèses de RNA, dont l'excès entraîne sans doute un déséquilibre cellulaire qui aboutit finalement à une dégénérescence des ovocytes.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes L. Meunier et Y. Himpens.

(2) C. Hauenschild, *Z. Naturfor.*, 11 *b*, 1956, p. 125.
(3) M. Choquet, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1112.
(4) R. B. Clark et R. J. G. Ruston, *Gen. and Comp. Endoc.*, 3, 1963, p. 529.
(5) M. Durchon et A. Dhainaut, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 917.
(6) B. Boilly, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 25.
(7) B. A. Afzelius, *Exp. Cell. Res.*, 8, 1955, p. 147.
(8) L. I. Rebhun, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 93.
(9) L. I. Rebhun, *J. Ultrastruct. Res.*, 5, 1961, p. 208.
(10) R. W. Merriam, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 117.
(11) J. J. Wischnitzer, *J. Ultrastruc. Res.*, 1, 1958, p. 201.
(12) A. J. Ruthman, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 267.
(13) M. A. Epstein, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 567.
(14) M. A. Epstein, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 10, 1961, p. 153.
(15) H. Schulz, *Oncologia*, 10, 1957, p. 307.
(16) M. F. Binggeli, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 143.
(17) V. C. Chambers et R. S. Weiser, *J. Cell Biol.*, 21, 1964, p. 133.
(18) K. R. Porter, *The Cell*, Academic Press, New York, 2, 1961, p. 621.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Contribution à l'étude de la neurosécrétion chez le Lumbricien* Eiseniella tetraedra *f.* typica. Note (*) de M. **Jean Michon**, **James Maissiat** et Mlle **Annick Angevain**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez des animaux de plus en plus âgés, des neurones typiques et des éléments neurosécréteurs se différencient et entrent en activité progressivement. Leur évolution est étroitement liée à celle de l'appareil génital.

La régénération caudale semble sous la dépendance des neurosécrétions antagonistes des *cellules b* et des *cellules U* propres au ganglion sous-œsophagien.

La neurosécrétion n'a encore été examinée que chez quelques Lumbriciens. Nous avons étendu son étude à l'espèce *Eiseniella tetraedra* f. *typica*. Sur des animaux fixés par le liquide de Bouin, sa recherche a été faite avec la fuchsine-paraldéhyde, l'hématoxyline chromique-phloxine, le bleu Alcian. Des coupes transversales et longitudinales ont intéressé les ganglions cérébroïdes et la masse ganglionnaire sous-œsophagienne.

La première partie de nos recherches a concerné des individus d'âges croissants depuis la naissance jusqu'à la phase clitellaire [1], élevés au laboratoire dans les conditions optimales. Nous avons pu mettre en évidence l'existence de processus neurosécrétoires et établir leur évolution en relation avec les phases du développement, notamment avec la période de maturité sexuelle.

A la naissance, il n'existe nulle part de différenciation cellulaire et, partant, de neurosécrétion, contrairement à ce qui se produit chez *Eisenia fœtida*, d'après Herlant-Meewis [2]. Dans les ganglions cérébroïdes, se différencient progressivement : au bout d'une semaine, des « grands » et « moyens » neurones typiques (région ventrale) et des cellules neurosécrétrices de type *a* (région dorsale); au bout d'un mois, dans une zone nettement délimitée, à l'émergence des connectifs antérieurs, assimilable à l' « organe cérébral » de Hubl [3], des cellules de type *b*. Les *cellules a*, au 50e et surtout au 65e jour, au moment de la formation du clitellum, sont à un *stade d'élaboration et d'accumulation*, le produit élaboré étant stocké dans une *zone d'accumulation* située dans la partie avoisinante du neuropilème. On peut penser qu'il correspond au « facteur clitellogène » pressenti par Avel [4]. Il semble intervenir également un peu plus tard dans la formation des cocons (75e jour), étant donné qu'il disparaît petit à petit à cette époque. Les *cellules b* et même les neurones typiques participent également, par une neurosécrétion décelable à partir du 65e jour, à la formation du clitellum et à la ponte.

Dans le ganglion sous-œsophagien, il n'existe jamais de *cellules a*, mais, dans sa région antérieure, se différencient tardivement (50e jour) des *cellules b*. Elles ne deviennent fonctionnelles qu'au 75e jour et sous

l'influence, semble-t-il, des substances élaborées par les *cellules a* du cerveau qui arrivent à ce moment à leur contact. Les deux portions envisagées de la région antérieure du système nerveux agissent ainsi en corrélation, mais de manière asynchrone, sur les phases essentielles du développement post-embryonnaire, en particulier la maturité sexuelle et la reproduction.

Dans une seconde partie, nous avons étudié la neurosécrétion chez des animaux régénérant leur extrémité postérieure après amputation. Pour examiner l'influence possible de l'état physiologique et du jeûne, quatre séries ont été constituées : vers en phase pré-clitellaire, nourris (A), à jeun (B), en phase clitellaire, nourris (C), à jeun (D). Les *cellules a* ne montrent nulle part de changements appréciables et ne semblent donc pas entrer en ligne de compte dans la régénération caudale. Par contre, les *cellules b* sont le siège d'une activité intense, dans la série A où la croissance du régénérat est pratiquement nulle et dans la série B où elle se montre très ralentie. Nous leur attribuons l'élaboration d'un *facteur inhibiteur* de la régénération. Par ailleurs, nous avons observé l'apparition, à la face antéro-postérieure du ganglion sous-œsophagien, d'un troisième type de cellules neurosécrétrices, assimilables aux *cellules U* de Hubl ([3]). Elles se vident de leur produit dans la série C où la croissance du régénérat est maximale, ce qui nous fait supposer qu'elles fabriquent un *facteur stimulant* antagoniste du précédent. La régénération semble dépendre de la neurosécrétion, envisagée comme une résultante à partir des activités opposées des deux sortes de *cellules b* et *U*. Ceci rejoint et éclaire avec étude histologique indispensable à l'appui, ce qui n'a pu encore être proposé qu'à titre de simple hypothèse dans une publication très récente de Gay ([5]).

Nous avons adopté la nomenclature classique pour désigner les éléments neurosécréteurs (*cellules a, b, U*) sans préjuger de l'existence véritable de types cellulaires distincts. Mais l'absence de différenciation à la naissance et la possibilité de sécrétion des neurones typiques sont plutôt en faveur de l'interprétation uniciste de Scharrer et Brown ([6]).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) Michon, *Thèse*, Poitiers, 1954.
(2) Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, n° 1, 1956-1957, p. 151-185.
(3) Hubl, *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.
(4) Avel, *Bull. Biol. France-Belgique*, 63, 1929, p. 149-318.
(5) Gay, *Bull. Soc. Zool. France*, 88, nos 5-6, 1964, p. 625-631.
(6) Scharrer et Brown, 1962, p. 103-108.

(Laboratoire de Zoologie et Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur le développement des plutéus* in vitro *et l'interprétation du test de Wilson.* Note (*) de M. **Paul Bougis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'évolution des larves d'oursins, obtenues par fécondation artificielle, a permis de montrer que le test de Wilson, utilisé pour apprécier la valeur biologique de diverses eaux de mer, correspond en réalité à deux catégories d'actions bien différentes.

En 1951 Wilson [1] attirait l'attention sur une différence d'ordre biologique entre des eaux provenant de la mer Celtique et des eaux de mer prélevées à proximité de Plymouth : les premières se révélaient favorables au développement des larves de l'Oursin *Echinus esculentus*; les secondes, au contraire, se montraient peu favorables. Dans les années suivantes Wilson et Armstrong étudiaient à nouveau ce phénomène et le retrouvaient à plusieurs reprises, pour différentes eaux, au cours de leurs expériences [2].

L'intérêt soulevé par cette différence biologique dépassait le problème même de l'élevage des larves : c'est qu'en effet les eaux favorables correspondaient à des « eaux à *Sagitta elegans* » et les eaux non favorables à des « eaux à *Sagitta setosa* ». Or la distinction entre ces deux types d'eaux est une des acquisitions intéressantes de l'Océanographie biologique [3] : les premières, que ce soit à l'entrée de la Manche ou en mer du Nord, sont des eaux de mélange, intermédiaires entre les eaux océaniques et les eaux côtières, ces eaux côtières correspondant aux « eaux à *Sagitta setosa* ». Comparées à celles-ci les « eaux à *Sagitta elegans* » sont généralement plus riches en plancton et Fraser [4] a montré récemment que la survie des larves de poissons y est meilleure. D'autre part, Ursin [5], étudiant les Échinodermes en mer du Nord, a mis en évidence que la distribution des espèces n'y est que faiblement liée à la température, à la salinité, à la granulométrie, mais que la répartition de bon nombre d'entre elles ressemble à la distribution des « eaux à *Sagitta elegans* ».

La différence biologique mise en évidence par le test de Wilson représente donc un phénomène écologique d'intérêt général. De nombreuses suggestions ont été faites pour l'expliquer sans donner satisfaction. Mais il ne semble pas qu'on se soit préoccupé jusqu'à présent de préciser l'interprétation du test lui-même. C'est ce que nous allons essayer de faire ici.

Les larves d'oursins (*Paracentrotus lividus*, *Arbacia lixula*) provenant de fécondation artificielle et élevées *in vitro* évoluent rapidement en plutéus à quatre bras [6] en utilisant les réserves de l'œuf : nous appellerons « phase endotrophe » cette première phase du développement où la larve trouve en elle-même l'essentiel des matériaux qui lui sont nécessaires. Si l'eau de mer ne contient pas de substances toxiques cette première

étape du développement, une fois déclenchée par la fécondation, est inéluctable.

Les plutéus ainsi formés doivent subir encore un long développement avant d'atteindre la métamorphose ([6]), mais les réserves de l'œuf étant épuisées il leur faut trouver dans le milieu d'élevage les aliments nécessaires : nous qualifierons de « phase exotrophe » cette deuxième étape où la larve doit trouver en dehors d'elle-même les matériaux dont elle a besoin.

Si dans le milieu d'élevage les aliments font défaut les plutéus, soumis au jeûne, présentent bientôt un raccourcissement des bras de plus en plus prononcé avec lyse, ou cassure par morceaux, des extrémités distales de leurs baguettes squelettiques. Les plutéus finissent par prendre une forme de poire, où les bras ne sont plus reconnaissables, mais ils contiennent encore des baguettes somatiques. Il est logique de considérer que les larves, dont le mouvement ciliaire ne s'est à aucun moment arrêté, trouvent ainsi, dans la résorption de la matière des bras, l'énergie nécessaire à leur survie et tout particulièrement au maintien des mouvements ciliaires. Nous appellerons « phase de régression » cette évolution des plutéus soumis au jeûne.

Il reste d'ailleurs possible, même à un stade avancé de la régression, d'arrêter celle-ci par un apport de nourriture et de provoquer la régénération des bras ([7]). La régression constitue donc en quelque sorte un phénomène de régulation qui permet aux plutéus de subir passagèrement un jeûne sévère. Il serait intéressant de savoir si cette régulation joue effectivement dans les conditions naturelles.

Lorsqu'à l'issue de sa phase endotrophe le plutéus, parvenu en phase exotrophe, trouve dans le milieu une certaine quantité de nourriture il lui est possible de poursuivre son développement si l'énergie qu'il absorbe dépasse au moins l'énergie dépensée pour sa survie. Sinon la régression commence mais plus ou moins lente. La forte densité dans les élevages favorise la régression; de même, les techniques qui tendent à limiter la quantité des bactéries dans le milieu, addition d'antibiotiques, filtration de l'eau de mer sur filtres à pores de 0,22 μ (millipore GS), augmentent la rapidité de la régression ce qui laisse supposer que certaines bactéries pourraient être utilisées par les plutéus. Avec l'eau artificielle la régression est également rapide.

En résumé, si nous utilisons le développement *in vitro* de larves d'oursins comme test biologique pour apprécier différentes eaux, deux catégories d'actions pourront être distinguées :

1° les actions qui se produisent dans la phase endotrophe. Étant donné que la larve possède alors la plus grande partie des éléments qui lui sont nécessaires et qu'elle ne se nourrit pas, les substances qui agiront sur son développement devront pénétrer par osmose. Il s'agit surtout de substances toxiques à hautes doses et qui, à doses plus faibles, exercent

une action retardatrice : citons par exemple le cuivre ([8]), le zinc ([9]), le chloramphénicol ([10]). Nous avons aussi observé des effets d'accélération, mais très légers;

2° les actions qui se produisent en phase exotrophe. Si l'effet de substances agissant par osmose peut évidemment se poursuivre à ce stade, l'évolution des plutéus sera avant tout conditionnée par la quantité de nourriture disponible; suivant celle-ci ils poursuivront leur développement ou débuteront leur régression; si l'énergie absorbée est équivalente à l'énergie dépensée ils pourront rester en équilibre.

Ces résultats ont été obtenus sur des espèces aussi éloignées que *Paracentrotus lividus* et *Arbacia lixula* et sont donc très vraisemblablement applicables à l'espèce utilisée par Wilson et Armstrong, *Echinus esculentus*. Si nous considérons maintenant les résultats positifs de ces auteurs, nous y trouvons des actions qui relèvent de ces deux catégories différentes. Correspondent ainsi à des actions de première catégorie l'expérience 8 de 1950 ([1]) où la différence entre les eaux étudiées apparaît très tôt entre le 1er et le 3e jour, et l'expérience 3 de 1960 ([2d]). Par contre, l'expérience 5 de 1949 ([1]) met en jeu une action de la deuxième catégorie : la différence apparaît entre le 4e et le 6e jour et les photographies des plutéus élevés dans l'eau défavorable montrent nettement des plutéus régressés à bras résorbés mais dont les baguettes squelettiques somatiques sont aussi développées que dans les plutéus non régressés.

Enfin dans l'expérience 1 de 1952 ([2a]) les deux types d'action semblent se retrouver, freinage léger au cours du développement et régression plus rapide dans les eaux défavorables. Ceci est intéressant à rapprocher de ce que nous avons pu observer avec une dose de 50 µg/ml de chloramphénicol qui freine d'abord le développement endotrophe et qui provoque ensuite une régression rapide.

En conclusion, le test de Wilson recouvre donc deux phénomènes différents : il correspond, soit à un freinage du développement endotrophe, soit à une régression des plutéus développés, ces deux actions pouvant parfois être associées. Dans le premier cas, les eaux défavorables doivent faire intervenir des substances toxiques minérales ou organiques. Dans le second cas, les eaux défavorables sont celles qui ne permettent pas d'éviter la régression des plutéus tandis que les eaux favorables assurent, dans les conditions expérimentales réalisées, la poursuite du développement des plutéus ou leur équilibre plus ou moins prolongé.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) D. P. WILSON, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 30, 1951, p. 1-26.

([2]) D. P. WILSON et F. A. J. ARMSTRONG, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, *a* : 31, 1952, p. 335-349; *b* : 33, 1954, p. 347-360; *c* : 37, 1958, p. 331-348; *d* : 41, 1961, p. 663-681.

([3]) J. E. G. RAYMONT, *Plankton and Productivity in the Oceans*, Pergamon Press, 1963, 660 pages.

(4) J. H. Fraser, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 41, 1961, p. 305-312.
(5) E. Ursin, *Medd. Danm. Fisk. Havund.*, N. S. II, 24, 1960, 204 pages.
(6) L. Pressoir, *Bull. Inst. Oceanogr. Monaco*, n° 1142, 1959, 22 pages.
(7) P. Bougis, *Vie et Milieu* (sous presse).
(8) P. Bougis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 326.
(9) P. Bougis, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 740.
(10) R. Lallier, *J. Embryol. exp. Morph.*, 10, 1962, p. 563-574.

(Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer.)

ENZYMOLOGIE. — *Interactions coopératives effecteur-effecteur chez deux enzymes allostériques inhibées de manière non compétitive* (1). Note (*) de MM. **Jean-Claude Patte** et **Georges N. Cohen**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les courbes d'inhibition de l'aspartokinase par la lysine et de l'homosérine déshydrogénase par la thréonine, font ressortir une action coopérative de ces effecteurs allostériques sur ces enzymes qu'ils inhibent d'une manière non compétitive.

Des études sur certaines enzymes soumises à la rétro-inhibition par le produit terminal de la chaîne de biosynthèse dans laquelle elles sont impliquées ont montré que la variation de l'activité enzymatique en fonction de la concentration de substrat n'obéit pas à la relation générale de Michaelis et Menten [(2), (3), (4)].

Changeux, Ullman et Monod (5) ont récemment proposé une théorie selon laquelle les enzymes soumises à la régulation par rétro-inhibition font partie d'une catégorie de protéines dites protéines « allostériques » qui seraient des oligomères formés par l'association de sous-unités identiques appelées protomères. L'équilibre entre des formes oligomériques plus ou moins contraintes pourrait être modifié par la présence de ligands (substrat ou effecteurs dits allostériques, pouvant être en particulier dans les cas qui nous intéressent le métabolite essentiel rétro-inhibiteur de la réaction considérée).

Les protomères étant identiques, la théorie prévoit qu'on peut s'attendre à des effets coopératifs entre ligands.

Dans la chaîne de biosynthèse que nous étudions chez *Escherichia coli* (acides aminés dérivant de l'aspartate) [(6), (7)], nous avons examiné les caractéristiques cinétiques de deux des enzymes soumise à une rétro-inhibition, allostérique au sens étymologique du mot, l'aspartokinase inhibable par la lysine et l'homosérine déshydrogénase inhibable par la thréonine. Ces deux enzymes sont inhibées par leurs rétro-inhibiteurs d'une manière strictement non compétitive; les inhibiteurs ne modifient donc pas l'affinité apparente du substrat [(8), (9)]. Ces enzymes par conséquent diffèrent de la thréonine désaminase [(2), (3)] et de l'aspartate carbamyltransférase (4) pour lesquelles on note des interactions coopératives substrat-substrat.

Cependant les deux enzymes que nous avons étudiées se rapprochent des enzymes allostériques citées, notamment par la protection contre les dénaturations partielles ou totales (par la température, les agents mercuriels ou l'urée) par des faibles concentrations d'inhibiteur [(8), (10)]. Pour les deux enzymes, nous avons obtenu des mutants dont la sensibilité vis-à-vis de l'inhibiteur avait grandement diminué, sans que les constantes d'affinité

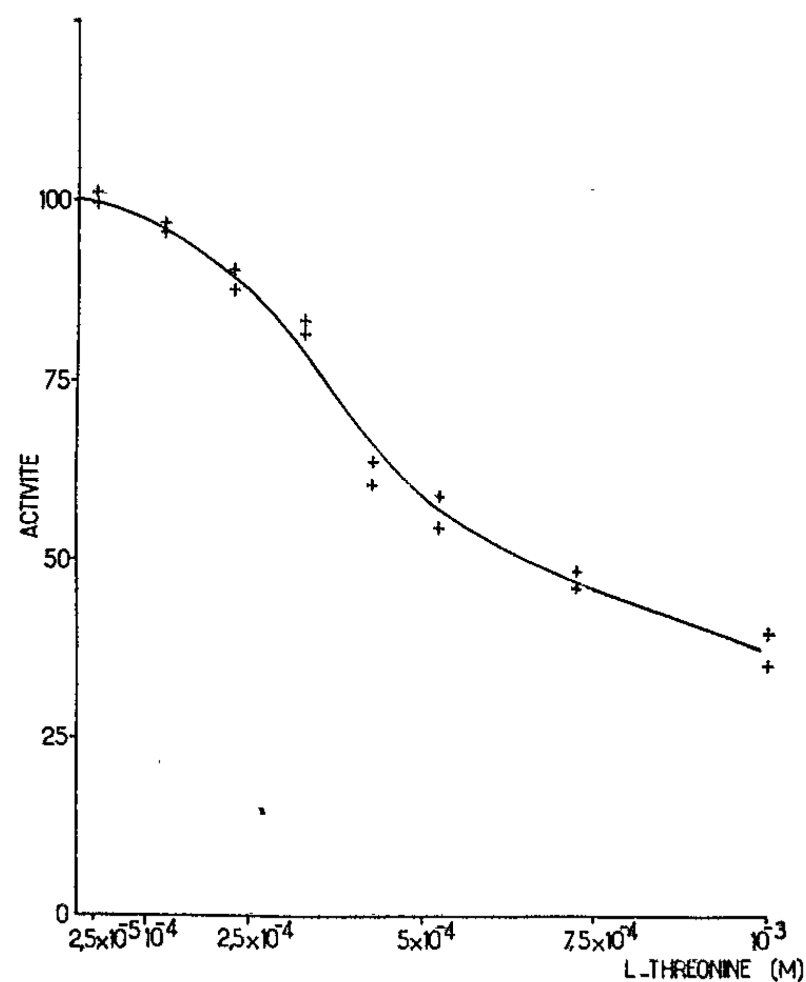


Fig. 1. — L'extrait d'*E. coli* K 12 (souche Hfr H) a été préparé, et l'activité de l'homosérine déshydrogénase partiellement purifiée a été mesurée selon ([10]). La fraction ainsi préparée renfermait une quantité de L-thréonine, nécessaire à la stabilité de l'enzyme telle que la concentration terminale de cet aminoacide dans la cuve spectrophotométrique était de $2,5.10^{-5}$ M. L'activité non inhibée, ramenée arbitrairement à 100, était de 0,022 unités (μmoles de NADPH réoxydé par minute).

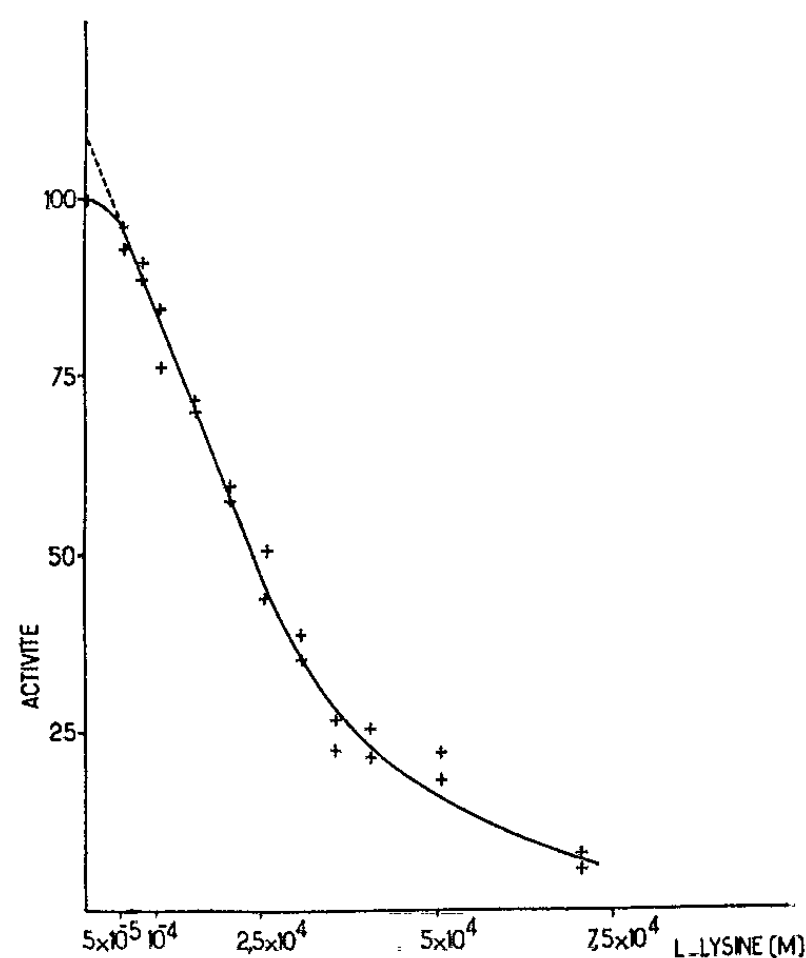


Fig. 2. — Une fraction partiellement purifiée d'un extrait d'*E. coli* K 12 (Hfr H) a été préparée selon ([8]); toutefois le tampon utilisé contenait la L-lysine 5.10^{-4} M. La concentration finale en L-lysine apportée par l'extrait au cours de la mesure était de 5.10^{-6} M. L'activité de l'aspartokinase sensible à la lysine a été mesurée selon ([8]), en présence de L-thréonine 10^{-2} M. L'activité non inhibée, ramenée arbitrairement à 100, était de 0,049 unités (μmoles d'aspartohydroxamate formé par minute).

apparente pour les substrats soient modifiées; les enzymes de ces mutants exigent pour leur stabilité des concentrations corrélativement plus élevées d'inhibiteur [([10]), ([11])].

En vue de rechercher des interactions coopératives possibles entre molécules d'inhibiteur, nous avons étudié la variation de l'activité de l'aspartokinase et de l'homosérine déshydrogénase en fonction de la concentration de leurs rétro-inhibiteurs respectifs, la lysine et la thréonine.

On devait s'attendre, si l'adsorption de l'inhibiteur sur l'enzyme se faisait suivant une isotherme de Langmuir, à obtenir une courbe hyperbolique. Il n'en est rien.

— Pour l'homosérine déshydrogénase (*fig.* 1), la courbe expérimentale est d'allure sigmoïde et présente un point d'inflexion extrêmement net.

— Pour l'aspartokinase sensible à la lysine (*fig.* 2), la courbe d'inhibition présente encore un point d'inflexion, mais cette fois, pour des valeurs très faibles d'inhibiteur, et la différence avec une hyperbole obtenue par extrapolation est moins importante. Cependant le phénomène est net et reproductible.

En conclusion, dans les deux systèmes décrits dans lesquels l'inhibition par le produit terminal est de type non compétitif vis-à-vis du substrat :

— nous n'observons pas d'interactions coopératives substrat-substrat;

— des interactions coopératives entre molécules d'effecteur allostérique (ici l'inhibiteur) peuvent être mises en évidence.

Des résultats semblables ont été décrits par Wieland et Weiss ([12]) lors de l'étude de l'inhibition de la citrate synthase par le palmityl-CoA.

L'étude de nombreux phénomènes de rétro-inhibition a conduit Changeux, Ullman et Monod ([5]) à prévoir que l'effecteur ne modifie l'affinité apparente de la protéine pour le substrat (inhibition de type compétitif) que dans les systèmes allostériques où le substrat présente des interactions coopératives.

Toutefois la théorie exige que, dans *tous* les systèmes allostériques, l'action de l'effecteur soit coopérative. Ceci est valable pour les cas où l'effecteur ne modifie pas l'affinité apparente de l'enzyme pour son substrat (inhibition de type non compétitif), et pour lesquels aucune interaction substrat-substrat ne doit être mise en évidence. Les systèmes décrits ici appartiennent à cette dernière catégorie.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) Ce travail a bénéficié de subventions de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique et du Commissariat à l'Énergie atomique.

([2]) H. E. UMBARGER, *Science*, 123, 1956, p. 848.

([3]) J.-P. CHANGEUX, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 313.

([4]) J. C. GERHART et A. B. PARDEE, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 891.

([5]) J.-P. CHANGEUX, A. ULLMAN et J. MONOD, *Colloque international C. N. R. S. sur les mécanismes de régulations des activités cellulaires chez les microorganismes*, Marseille, 1963 (sous presse).

(6) E. R. STADTMAN, G. N. COHEN, G. LE BRAS et H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 319.

(7) G. N. COHEN et J.-C. PATTE, *Ibid.*, 28, 1963, p. 513.

(8) E. R. STADTMAN, G. N. COHEN, G. LE BRAS et H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2033.

(9) J.-C. PATTE, G. LE BRAS, T. LOVINY et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 67, 1963, p. 16.

(10) G. N. COHEN, J.-C. PATTE, P. TRUFFA-BACHI, C. SAWAS et M. DOUDOROFF, *Colloque international C. N. R. S. sur les mécanismes de régulation des activités cellulaires chez les microorganismes*, Marseille, 1963 (sous presse).

(11) J.-C. PATTE, P. TRUFFA-BACHI et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(12) O. WIELAND et L. WEISS, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 13, 1963, p. 26.

(Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE. — *Les pigments caroténoïdes de* Lepidurus apus (*Leach*). Note (*) de Mlle **Janine Dutrieu** et Mme **Jolanta Hempel**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les pigments caroténoïdes des Phyllopodes n'ont été étudiés que chez les Anostracés [Dutrieu (1), Gilchrist et Green (2), Lenel et Nourisson (3)]; chez *Lepidurus apus* (Leach) [= *Lepidurus productus* (Bosc)], on n'observe jamais de couleurs aussi vives que chez les Anostracés; le corps est d'une couleur brun verdâtre due au mélange de plusieurs pigments; ces pigments appartiennent à deux catégories bien distinctes : 1° pigments caroténoïdes que nous allons étudier ici; 2° pigments prophyriniques : l'hémoglobine, qui colore le sang en rouge, et ses produits de dégradation, en particulier des sels biliaires verts, qui colorent les téguments; l'hémoglobine est catabolisée dans l'hépatopancréas; contrairement à ce qui se passe chez *Artemia salina*, *Triops cancriformis* et *Chirocephalus stagnalis*, les coques des œufs, incolores et translucides, ne sont jamais colorées en brun; l'une de nous consacrera à ces pigments une prochaine publication.

Les animaux étudiés sont originaires de deux stations proches de Bordeaux (Blanquefort et Gazinet); dans les deux cas, il s'agit de mares temporaires dans des pâturages; à Gazinet les algues étaient beaucoup plus abondantes et variées; les animaux, mâles et femelles, n'étaient pas conservés au laboratoire mais traités aussitôt après la récolte. On a examiné séparément les pigments du tube digestif, de l'hépatopancréas et des téguments ainsi que ceux de l'œuf et des métanauplius à l'éclosion.

Techniques. — Les animaux sont broyés dans l'acétone en présence de sable. Après centrifugation, la solution acétonique ainsi obtenue, est extraite par l'éther de pétrole; les caroténoïdes y passent en solution, à l'exclusion des dérivés chlorophylliens et autres substances solubles dans l'acétone aqueuse. Éventuellement, l'éther de pétrole peut être évaporé et les caroténoïdes isolés; il est alors essentiel de travailler sous vide ou sous azote; en effet, toute manipulation sur les caroténoïdes doit être faite à l'abri de l'oxygène; nous avons respecté cette règle au cours de toutes les manipulations.

Les caroténoïdes isolés sont fractionnés et caractérisés par les méthodes suivantes généralement combinées entre elles :

1° partage entre solvants (éther de pétrole et méthanol à 90 %), soit avant, soit après saponification par la potasse alcoolique; on distingue après séparation des phases : l'épiphase éthérée, et l'hypophase, méthanolique;

2° chromatographie sur alumine (les caroténoïdes étant en solution dans l'éther de pétrole; l'élution se faisant par une solution d'acétone à 5 % dans l'éther de pétrole);

3° enfin, étude du spectre d'absorption dans le visible et l'ultraviolet.

Tube digestif et hépatopancréas. — Dans les *tubes digestifs* des animaux originaires de *Blanquefort*, l'épiphase (le partage entre solvants étant fait sans saponification préalable) a un spectre d'absorption à deux bandes situées à 412 et 435 mμ. Le spectre connu le plus voisin est celui du déhydro-β-caroténol. Il est possible que ce pigment soit un produit d'oxyda-

tion du β-carotène de la nourriture et que cette oxydation commence déjà dans le tube digestif. L'hypophase méthanolique possède trois bandes à 420, 445 et 470 mμ; sans doute s'agit-il de la xanthophylle (418, 444 et 473 mμ).

Dans les *tubes digestifs* des animaux originaires de *Gazinet*, les pigments de l'épiphase mis en solution dans l'éther de pétrole, ont trois bandes à 415, 435 et 448 mμ. Il s'agit sans doute de caroténoïdes plus ou moins oxydés.

Dans l'*hépatopancréas* d'une première série d'animaux de *Blanquefort*, les pigments ont été essentiellement épiphasiques (le partage entre solvants se faisant ici aussi sans saponification préalable). Le spectre à deux bandes à 412 et 435 mμ, comme dans le tube digestif. Dans une deuxième série, récoltée huit jours plus tard, on a opéré la saponification avant le partage entre solvants; les pigments se retrouvent encore dans l'épiphase; cette dernière a été chromatographiée sur Al_2O_3 et l'on a pu isoler ainsi trois fractions :

la fraction supérieure : une seule bande à 460 mμ;
» moyenne : » » 458 mμ;
» inférieure : deux bandes à 450 et 465 mμ.

Les deux premières fractions sont constituées probablement par des cétocaroténoïdes, peut-être par des formes isomères d'un même pigment. La fraction inférieure est du β-carotène. Dans le deuxième série, l'oxydation des caroténoïdes végétaux était donc, semble-t-il, poussée plus loin que dans la première.

Dans l'*hépatopancréas* des animaux de *Gazinet*, les spectres sont les suivants dans l'éther de pétrole :

pigments épiphasiques : 454 mμ;
» hypophasiques : 450 mμ.

Après saponification, la bande d'absorption est la même.

Téguments. — Les pigments des téguments ont été examinés à plusieurs reprises sur des animaux des deux stations. Par partage entre solvants, on constate une répartition à peu près égale entre épi- et hypophase. Les spectres sont toujours à une seule bande; selon les solvants on observe de petites variations :

dans l'acétone, le méthanol, l'hexane : 456 mμ;
dans l'éther de pétrole : 458 mμ.

Il s'agit très probablement d'un cétocaroténoïde.

Œufs et métanauplius. — Les œufs de *Lepidurus* ont une couleur orange pâle qui est due aux embryons car la coque elle-même est blanche et translucide.

Les métanauplius à leur éclosion ont une couleur orange intense, bien différente de celle des métanauplius de *Triops cancriformis* qui sont, soit blancs, soit roses [Hempel ([4])].

Les spectres des œufs et des métanauplius possèdent une seule bande à 454 mμ. C'est évidemment le même pigment que celui des téguments de l'adulte.

On sait que les caroténoïdes ne peuvent être synthétisés par les organismes animaux; ils proviennent de la nourriture et leur quantité varie en fonction de ce facteur; c'est ainsi que dans nos expériences, nous avons constaté de grandes différences d'une station à l'autre; dans les cas extrêmes, ces pigments peuvent disparaître totalement (cas des métanauplius de *Triops cancriformis* provenant de femelles nourries de daphnies et de lombrics). L'oxydation des caroténoïdes ingérés commence peut-être déjà partiellement dans le tube digestif, mais la transformation s'opère essentiellement dans l'hépatopancréas. Dans les téguments, on trouve exclusivement un cétocaroténoïde caractérisé par un spectre à une seule bande à 460 mμ; c'est une étape intermédiaire entre le β-carotène et l'astaxanthine, pigment caractéristique de la plupart des crustacés; ce même cétocaroténoïde a été trouvé chez *Chirocephalus stagnalis* par Lenel et Nourisson et, seulement dans certaines conditions de nourriture, chez *Artemia* (Gilchrist et Green); mais chez *Artemia*, l'oxydation est généralement poussée plus loin et l'on y rencontre essentiellement de l'astaxanthine (Dutrieu, Gilchrist et Green). Très probablement, à côté de l'astaxanthine ou du cétocaroténoïde qui sont stockés dans les téguments, d'autres produits de dégradation sont-ils excrétés.

En résumé, il semble, dans les cas étudiés, que chez *Lepidurus* comme chez *Chirocephalus*, l'oxydation des caroténoïdes s'arrête au stade cétocaroténoïde et ne se poursuive pas jusqu'au stade astaxanthine; les transformations s'opèrent dans l'hépatopancréas.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) *Arch. Zool. exp.*, 99, n° 1, 1960, p. 1-133.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, 152, 1960, p. 118-136.

(3) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2143.

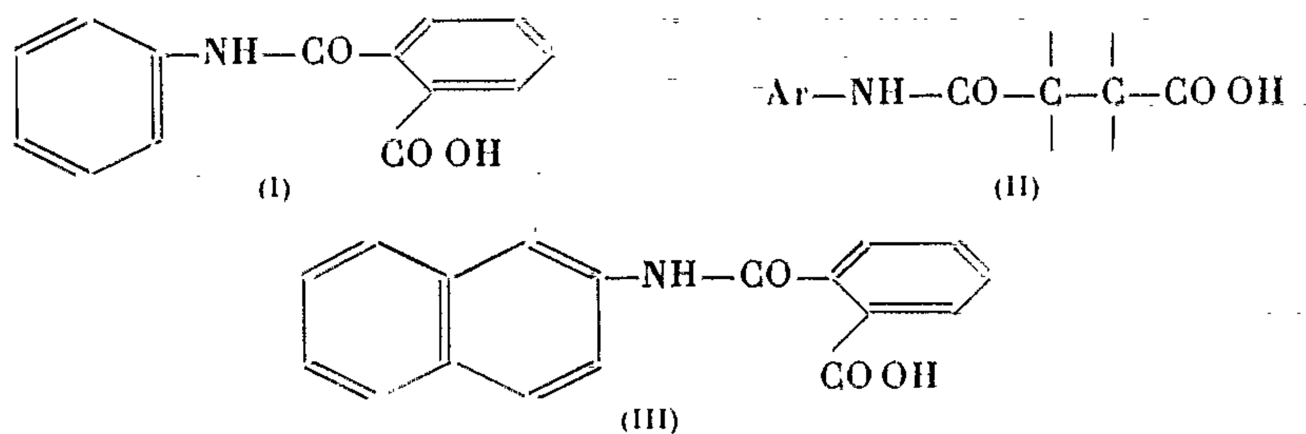
(4) *Annales Zoologici*, 20, n° 18, 1963, p. 343-352.

(Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Katedra zoologii Szkoly Glównej Crospodarstwa Wiejskiejo, Varsovie.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Modifications de la teneur en acides aminés libres des racines de lentilles au cours de la suppression de leur géotropisme par les arylphtalamates.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Hirsch** et M. **Charles Mentzer** (10), présentée par M. Maurice Fontaine.

Après trempage des graines de lentilles dans une solution diluée de N-β-naphtyl-phtalamate de potassium, les anomalies observées durant les deux premiers jours de la germination se traduisent par l'apparition de racines dont le géotropisme positif est en partie supprimé. Du point de vue biochimique, la teneur en proline des racines ainsi modifiées est environ trois fois plus élevée que celle des témoins.

Signalée pour la première fois par l'un d'entre nous en collaboration avec G. Netien (1), l'action inhibitrice qu'exercent vis-à-vis du géotropisme des racines certains dérivés de l'acide N-phénylphtalamique (I) a fait l'objet de nombreuses recherches durant ces dix dernières années [(2) à (6)]. Observée initialement au cours des tout premiers stades du développement des plantules de lentilles, cette action a été par la suite retrouvée chez plusieurs autres espèces végétales, dont certaines réagissent non seulement au niveau de leurs racines, mais également des tiges, par une suppression du géotropisme négatif de ces dernières (7). L'étude des relations entre la structure chimique et l'activité inhibitrice a permis de montrer que le groupement d'atomes responsable du phénomène doit être conforme à l'arrangement (II) dont le pouvoir biologique est optimal si le reste aromatique Ar est représenté par un radical β-naphtyle [(3), (8)]. En raison de ces données, la plupart de nos essais ultérieurs ont été effectués à l'aide du N-β-naphtylphtalamate de potassium (III) dont les effets sont encore visibles à la dilution limite de 10^{-6} g/ml (8).



Sachant que la possibilité de supprimer un phénomène nous offre très souvent le moyen d'en étudier le mécanisme, nous avons dès 1950, formulé l'hypothèse selon laquelle le naphtylphtalamate (NP) devait agir comme un antimétabolite au niveau d'une chaîne de réactions impliquée dans le géotropisme, en bloquant la biogenèse de l'un des composés de cette chaîne. Malheureusement de nombreux essais effectués en vue de lever l'inhibition due au NP par administration des métabolites essentiels

les plus divers (acides aminés, vitamines, etc.) n'ont jusqu'ici abouti qu'à des échecs. Cela peut être dû évidemment au fait que les substances introduites dans la plante par la technique utilisée (c'est-à-dire par simple trempage des graines dans une solution du composé à étudier) n'arrivent pas nécessairement au niveau du récepteur biologique où s'exerce l'action du NP. Aussi, pour localiser d'une façon plus rationnelle le point d'attaque de cet inhibiteur, nous avons eu recours à la méthode analytique, consistant à comparer d'une façon systématique la proportion des divers constituants normaux des racines « témoins » à celle des racines dont le géotropisme a été supprimé. La présente Note concerne plus particulièrement la teneur en acides aminés libres qui a pu être déterminée dans l'extrait alcoolique des organes fraîchement prélevés, grâce à l'analyseur de Beckman à fonctionnement automatique.

TABLEAU I*a*.

	Teneur en azote, alcoolosoluble exprimé en milligrammes par gramme de matériel végétal.	Micromoles d'acides aminés acides et neutres et d'amides par gramme de matériel végétal.	Micromoles d'acides aminés basiques par gramme de matériel végétal.
Racines témoins	2,25	94,60	9,15
Racines traitées par le β-naphtyl-phtalamate de potassium	2,33	97,00	8,00

TABLEAU I*b*.

Analyse des acides aminés acides et neutres et des amides.

Les chiffres du tableau I*b* représentent la moyenne de quatre expériences; σ l'écart type autour de la moyenne.

Acides aminés acides et neutres et amides.	Racines témoin.	σ.	Racines traitées au naphtylphtalamate de potassium à la concentration 10^{-4} g/ml.	σ.
Glutamine asparagine	68,02	±3,50	66,37	±1,45
Acide aspartique thréonine	6,76	±1,31	6,83	±0,95
Valine	5,74	±0,16	5,18	±0,75
Alanine	4,32	±0,31	2,67	±0,62
Sérine	3,05	±0,16	2,46	±0,76
Acide glutamique	2,75	±0,90	2,78	±1,18
Phénylalanine	2,64	±0,07	3,03	±0,40
Isoleucine	1,87	±0,04	1,77	±0,40
Proline	1,49	±0,60	5,78	±1,64
Glycine	1,22	±0,25	0,76	±0,31
Leucine	0,91	±0,06	0,98	±0,48
Méthionine sulfoxyde	0,62	±0,06	0,48	±0,02
Tyrosine	0,41	±0,05	0,54	±0,30
Méthionine	0,20	±0,01	0,37	±0,18

700 graines de lentilles ont été trempées pendant 24 h, soit dans de l'eau distillée (lot témoin), soit dans une solution de β-naphtylphtalamate de potassium à 10^{-4} g/ml (lot traité), puis soumises à la germination conformément à la technique précédemment décrite ([1]). 48 h après le début de l'opération, les racines dont le géotropisme est supprimé sont soumises à une extraction quantitative par l'alcool à 75°, et après évaporation du solvant, l'azote total et les acides aminés libres de l'extrait obtenu sont dosés comparativement à ceux du lot témoin.

Résultats. — Les teneurs ainsi obtenues figurent dans les tableaux I*a* et I*b*.

Il résulte de l'examen de ces chiffres qu'il n'y a pas de différence significative dans la teneur en azote total des deux lots (témoin et traité). En ce qui concerne les acides aminés libres ([9]), seule la teneur en proline subit des modifications importantes à la suite du traitement par le NP. En effet, les racines dont le géotropisme est supprimé renferment systématiquement des quantités environ trois fois plus élevées de proline que les témoins. Il serait prématuré pour le moment d'interpréter ce fait, mais nous pouvons admettre que, pour une raison encore inconnue, le NP empêche la proline, soit d'être métabolisée normalement, soit d'être intégrée dans un composé plus complexe (peptide, protéine ou encore combinaison avec l'acide indolylacétique) dont la biogenèse est en rapport avec la courbure géotropique. Les recherches actuellement en cours ont pour but d'élucider ce problème.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) C. Mentzer et G. Netien, *Bull. mens. Soc. linnéenne de Lyon*, 19, 1950, p. 102-104.

([2]) G. Netien et R. Canillot, *Bull. mens. Soc. Linnéenne de Lyon*, 20, 1951, p. 49-52.

([3]) C. Mentzer, D. Molho et H. Pacheco, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 572-582.

([4]) R. L. Jones, T. P. Metcalfe et W. A. Sewton, *J. Sc. Food Agr.*, 5, 1954, p. 32-38.

([5]) T. M. T. Ching, R. H. Hamilton et Bandurski, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 546-558.

([6]) G. W. Keitt, *Botan. Gaz.*, 122, 1960, p. 51-62.

([7]) H. J. Teas et T. J. Sheehan, *Proc. Florida State Hort. Soc.*, 70, 1957, p. 390-391.

([8]) A. Resplandy, D. Daubigny et Mme R. Magnan, Recherches en cours.

([9]) Seuls les acides aminés neutres et acides et les amides figurent dans le tableau. Nous n'avons pas noté de modifications significatives en ce qui concerne la teneur en acides aminés basiques.

([10]) Avec la collaboration technique de M. Edmond Durif.

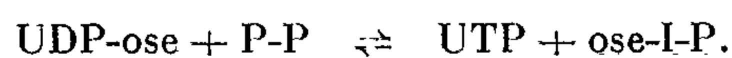
(Laboratoire de Chimie du Muséum national d'histoire naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.)

BIOCHIMIE. — *Synthèse enzymatique et pyrophosphorolyse de l'uridine diphosphate glucose et de l'uridine diphosphate N-acétylglucosamine par des extraits de glande thyroïde du Mouton.* Note (*) de

M. **Jean Grégoire**, Mmes **Nicole Limozin** et **Jana Grégoire** [1], présentée par M. Jacques Duclaux.

Des extraits de poudre acétonique de glande thyroïde de Mouton catalysent la pyrophosphorolyse réversible de l'uridine diphosphate glucose (UDPG) et de l'uridine diphosphate N-acétylglucosamine (UDPAG). Ces réactions ont été démontrées par chromatographie sur papier. En outre la synthèse de l'UDPG a été étudiée spectrophotométriquement par action de l'UDPG déshydrogénase en présence de DPN. La séparation partielle des deux activités pyrophosphorylasiques a été obtenue par fractionnement de l'extrait brut au Am_2SO_4.

Des travaux antérieurs nous ayant montré la teneur élevée de la glande thyroïde de Mammifères en UDPAG et en UDPG, nous avons cherché si le tissu thyroïdien renferme les pyrophosphorylases susceptibles de synthétiser réversiblement ces deux composés selon une réaction du type :



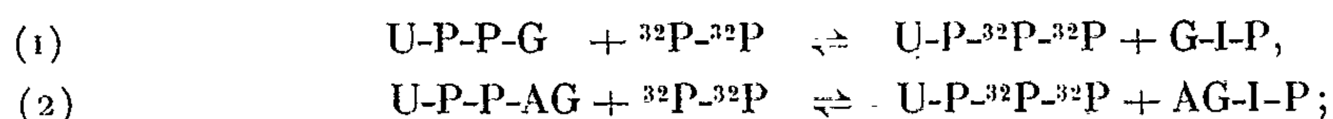
$$\text{UDP-ose} + \text{P-P} \rightleftharpoons \text{UTP} + \text{ose-I-P}.$$

Nous avons effectué l'identification et la séparation partielle, à partir d'une poudre acétonique de corps thyroïde de Mouton, des deux activités pyrophosphorylasiques.

Les glandes fraîches traitées par l'acétone à — 15° donnent une poudre acétonique stable qu'on extrait à 0° par 12 vol d'eau. L'extrait aqueux est fractionné par centrifugation à 100 000 g pendant 260 mn. La majeure partie de la thyroglobuline sédimente. On ne garde que le tiers supérieur du liquide auquel on ajoute du Am_2SO_4 à la concentration finale 70 % de la saturation.

Le précipité est recueilli par filtration, dissous et dialysé contre de l'eau distillée à 0°; puis il est purifié par précipitation (Am_2SO_4) et centrifugation et finalement dissous dans un petit volume de tampon Tris et conservé à — 20°

Pyrophosphorolyse de l'UDPG et de l'UDPAG par l'extrait brut. — Les nucléotides formés au cours des réactions (1) et (2) :



$$\text{(1)}\quad \text{U-P-P-G} + {}^{32}\text{P-}{}^{32}\text{P} \rightleftharpoons \text{U-P-}{}^{32}\text{P-}{}^{32}\text{P} + \text{G-I-P},$$

$$\text{(2)}\quad \text{U-P-P-AG} + {}^{32}\text{P-}{}^{32}\text{P} \rightleftharpoons \text{U-P-}{}^{32}\text{P-}{}^{32}\text{P} + \text{AG-I-P};$$

(G-I-P) : α-D-glucose-I-phosphate;
(AG-I-P) : α-D-N-acétylglucosamine-I-phosphate

ont été identifiés et dosés par chromatographie quantitative sur papier.

Il ressort des expériences que l'extrait brut effectue la pyrophosphorolyse de l'UDPG et de l'UDPAG; celle-ci n'a pas lieu en l'absence de pyrophosphate.

Synthèse de l'UDPG et de l'UDPAG. — La réversibilité des réactions (1) et (2) a été démontrée par chromatographie quantitative sur papier. Les nucléotides formés ont été élués des chromatogrammes et dosés par spectrophotométrie ultraviolette. En outre l'UDPG a été dosé spécifiquement par action de l'UDPG-deshydrogénase en présence de DPN. Un accord satisfaisant a été obtenu entre les valeurs trouvées par les deux méthodes.

Spécificité des extraits partiellement purifiés. — Des essais effectués par chromatographie ont montré qu'une fraction P_2 (obtenue à 40-45 % de saturation) synthétise spécifiquement l'UDPG; une fraction P_3 (35-40 % de saturation) synthétise l'UDPG et l'UDPAG. Aucune des fractions étudiées ne synthétise l'UDPGal, ni le GDPM (guanosine-diphosphate mannose).

La séparation partielle des activités UDPG et UDPAG-pyrophosphorylasiques peut donc être réalisée par un fractionnement de l'extrait brut par $Am_2 SO_4$.

L'étude comparée de la fraction P_2 et de l'UDPG pyrophosphorylase du foie de veau préparée selon Isselbacher, stade 3 de la purification, a montré que les deux préparations ont un pH optimal d'action voisin de 8 (en milieu Tris-HCl) et qu'elles requièrent la présence d'ions Mg comme activateur.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

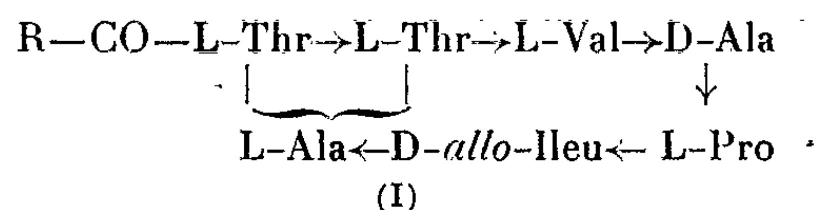
(1) Avec la collaboration technique de Mme F. Achery (C. N. R. S.).

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie,
boulevard d'Alès, Marseille, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure de la peptidolipine* NA [1]. Note [*]
de Mlle **Micheline Guinand**, MM. **Georges Michel** et **Edgar Lederer**, transmise par M. Jean Roche.

Mise en évidence de la structure lactonique macrocyclique de la peptidolipine NA, peptidolipide de *Nocardia asteroïdes*; une molécule de thréonine est engagée par son groupement carboxyle dans une liaison ester avec un β-hydroxy-acide $C_{20}H_{40}O_3$. La formule brute de la peptidolipine NA, $C_{50}H_{89}O_{11}N_7$ a été vérifiée par la spectrométrie de masse de son éther diméthylique. La formule (II) est proposée pour la peptidolipine NA.

Dans une Note précédente [2] nous avons proposé pour la peptidolipine NA, peptidolipide de *Nocardia astéroïdes* F 232-233° $[\alpha]_D + 42°$, la formule partielle (I) :



(I)

où R serait $C_{16}H_{33}O_2$.

Des résultats récents résumés dans la présente Note rectifient cette formule et permettent d'établir la structure complète (II) de la peptidolipine NA.

L'absence de groupements —COOH et —NH_2 libres, l'absence de groupement —O—CH_3, la réaction positive à l'hydroxylamine et les bandes d'absorption à 1160, 1250 et 1740 cm^{-1} dans le spectre infrarouge permettent d'envisager une structure cyclique lactonique.

La peptidolipine NA traitée par la soude éthanolique 0,1 N à 37° se transforme en un produit acide, titrable par la potasse méthanolique qui renferme encore tous les constituants du peptidolipide et que nous appelons *acide peptidolipique*.

Étude de l'acide peptidolipique. — C'est une poudre incolore F 107-110°, $[\alpha]_D - 9°,8$ ($CHCl_3$, $c = 2,34$), P. M. (titrage) : 1040, calculé : 981. Le spectre infrarouge ne montre pas les bandes caractéristiques de la fonction ester. L'acide peptidolipique est soumis à l'action de la carboxypeptidase. La thréonine est libérée. La réaction de Dakin-West effectuée selon la technique de Shepherd et coll. [3] indique également le départ d'une molécule de thréonine.

L'hydrolyse alcaline a donc ouvert le cycle lactonique de la peptidolipine NA en libérant le groupement carboxyle de la thréonine.

Nous l'avons confirmé par réduction de la peptidolipine NA par $LiAlH_4$ en solution dans le tétrahydrofuranne pendant 3 h à la température ordinaire. Le produit de la réaction est hydrolysé et l'hydrolysat passé sur colonne de Dowex-2 pour séparer les aminoacides de l'aminoalcool formé [4]. Ce dernier est identifié au thréoninol. Nous avions indiqué précédemment [2]

la présence d'alaninol après une réduction analogue. Cette erreur provenait de la présence de Li^+ qui modifiait le R_f de l'aminoalcool. Les ions Li^+ ont pu être éliminés complètement par une chromatographie préliminaire sur papier dans phénol-eau (70 : 30) contenant 5 % d'ammoniaque ([5]). La chromatographie dans butanol-acide acétique-eau (77 : 6 : 17) ([5]) sépare alors l'alaninol et le thréoninol et permet l'identification de l'aminoalcool inconnu avec le thréoninol authentique. D'autre part, le DNP-aminoalcool est identifié au DNP-thréoninol par chromatographie en couches minces sur gel de silice dans le solvant isooctane-isopropanol (31,5 : 7,5).

L'ensemble de ces résultats prouve qu'une molécule de thréonine est engagée par son carboxyle dans la fonction lactone.

Étude de la fraction lipidique. — La peptidolipine NA est hydrolysée par HCl concentré en milieu méthanolique à 110° pendant 16 h. La partie lipidique est estérifiée par le diazométhane puis étudiée par chromatographie en phase vapeur. C'est un mélange de deux esters. L'un est identifié au 2-*trans*-eicosénoate de méthyle, identique à un échantillon synthétique ([6]). L'autre, représentant la fraction principale, est isolé par chromatographie préparative en couches minces sur gel de silice dans le solvant hexane-éther (60 : 40) ([7]) : F 58° ; $[\alpha]_D - 8°$ ($CHCl_3$, $c = 3{,}52$). Le spectre infrarouge indique la présence d'un hydroxyle (bande à 3 300 cm^{-1}). Nous avons vérifié la présence et la position de l'hydroxyle par oxydation chromique. Le produit d'oxydation est saponifié par la potasse méthanolique. Après acidification, on recueille une substance neutre qui est identifiée par chromatographie en phase vapeur à la 2-nonadecanone synthétique. L'ester hydroxylé est donc le D (—)-3-hydroxy-eicosanoate de méthyle ([8]). Nous l'avons confirmé par comparaison avec l'ester synthétique préparé par réaction de Reformatsky du bromoacétate de méthyle sur l'aldéhyde stéarique.

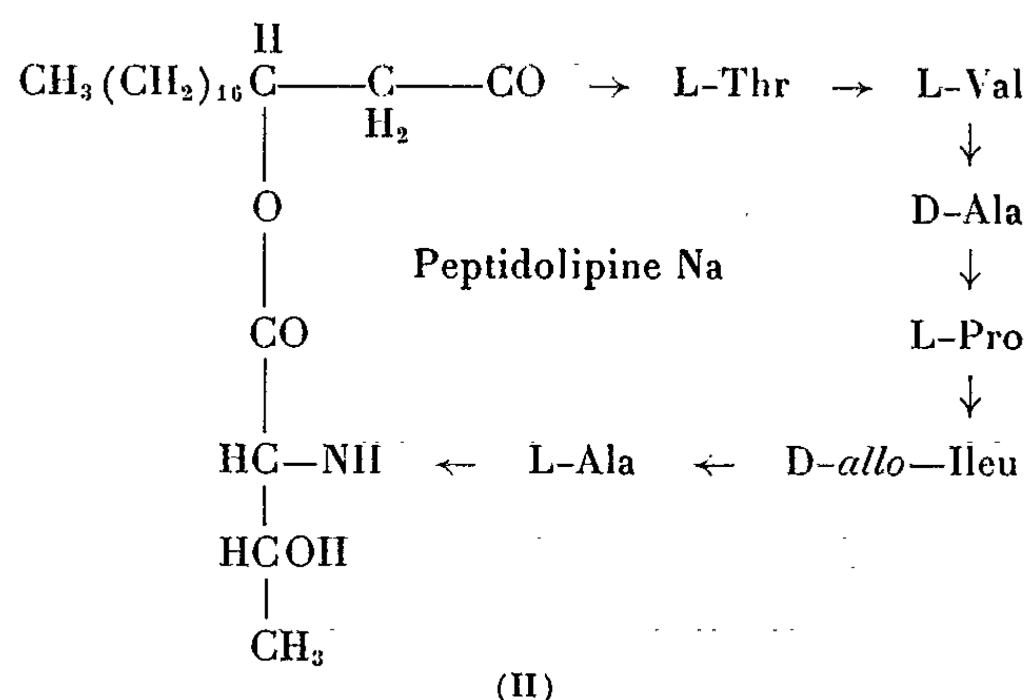
La présence de l'acide 2-*trans*-eicosénoïque s'explique par la déshydratation de l'acide 3-hydroxy-eicosanoïque lors de l'hydrolyse énergique acide. Une déshydratation analogue a d'ailleurs été observée lors de l'étude de deux antibiotiques, l'esperine ([9]) et la viscosine ([10]).

La partie lipidique de la peptidolipine NA est constituée uniquement par l'acide D (—)-3-hydroxy-eicosanoïque; ceci ressort de l'absence de double liaison dans la molécule du peptidolipide (pas de réaction avec l'ozone).

Structure complète de la peptidolipine NA. — Dans certaines conditions, l'anhydride chromique détruit les hydroxyaminoacides ayant leur hydroxyle libre ([11]). Nous avons expérimenté cette réaction sur l'étamycine que nous devons au Professeur J. Sheehan; cet antibiotique possède une molécule de thréonine dont l'hydroxyle est engagé dans une liaison ester ([11]); la thréonine reste intacte après oxydation. En opérant parallèlement sur la peptidolipine NA, on ne retrouve après hydrolyse aucune trace de thréonine : les deux molécules de cet acide aminé ont donc leur hydroxyle libre.

D'autre part, la peptidolipine NA a été méthylée par $ICH_3 + Ag_2O$, le composé obtenu, $C_{52}H_{93}O_{11}N_7$, a été analysé par spectrométrie de masse. Poids moléculaire, calculé : 991; trouvé : 991. (Mesures du Docteur M. Barber, A. E. I. Manchester, effectuées avec un appareil MS 9.)

Le spectre de masse de la peptidolipine NA méthylée a également des pics à *m/e* 932 et 873 indiquant la perte de 59 et 2×59 unités de masse correspondant aux deux chaînes latérales de la thréonine *O*-méthylée : $-CH(OCH_3)CH_3$.



(II)

Ayant établi précédemment la séquence des acides aminés ([2]) [*voir* (I)], nous pouvons attribuer à la peptidolipine NA la formule (II) en parfait accord avec l'analyse élémentaire : $C_{50}H_{89}O_{11}N_7$, calculé %, C 62,27; H 9,30; N 10,17; trouvé %, C 62,28; H 9,55; N 10,21 (après séchage sur P_2O_5 à 135° sous 0,01 mm) ([12]).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) 7e Communication sur les constituants des *Nocardia*. 6e Communication, C. Bordet et G. Michel, *Bull. Soc. Chim. biol.* (sous presse).

(2) M. Guinand et G. Michel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1621.

(3) R. G. Shepherd et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5067.

(4) A. C. Chibnall et M. W. Rees, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 105.

(5) M. Jutisz dans *Chromatographie en Chimie organique et biologique* sous la direction de E. Lederer, Masson, Paris, III, 1960, p. 277.

(6) L'isolement de cet acide insaturé avait conduit l'un de nous (E. Lederer, *Pure and Applied Chem.*, 7, 1963, p. 247) à proposer une formule de peptidolipine NA que nous rectifions dans la présente Note.

(7) L. F. Eng, Y. L. Lee, R. B. Hayman et B. Gerstl, *J. Lipid. Res.*, 5, 1964, p. 128.

(8) Les β-D-hydroxyacides normaux sont lévogyres, tous les β-hydroxyacides normaux d'origine bactérienne ont la configuration D (*voir* par exemple, J. Asselineau, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962). Voir aussi : A. P. Tulloch et J. F. T. Spencer, Canad. *J. Chem.* 42, 1964, p. 830.

(9) T. Ito et H. Ogawa, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 23, 1959, p. 536.

(10) K. Toki et T. Ohno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 29, 1955, p. 370.

(11) J. C. Sheehan, H. G. Zachau et W. B. Lawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3349.

(12) Ces recherches ont bénéficié de subventions de la Fondation Waksman pour le Développement des Études microbiologiques en France et du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Grant AI-028-38, United States Public Health Service).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Catholique des Sciences,
25, rue du Plat, Lyon*
et *Institut de Chimie des Substances Naturelles,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Quelques propriétés générales des entérobactériocines.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Jusqu'en 1960, les colicines constituaient la seule famille connue de bactériocines élaborées par les Entérobactériacées [1]. Depuis cette date, nous avons décrit sept nouvelles familles d'entérobactériocines [3] : les bactériocines du groupe *Salmonella-Arizona*, les alvéicines (produites par *Hafnia alvei*), les pneumocines (*Klebsiella pneumoniæ* et diverses), les aérocines (*Enterobacter ærogenes*), les cloacines (*Enterobacter cloacæ*), les marcescines (*Serratia marcescens* et diverses) et les carotovoricines (*Erwinia carotovora* et diverses). Cet apport récent de connaissances nous permet de préciser quelques-unes des propriétés générales des entérobactériocines :

1. *Action de la chaleur.* — Les entérobactériocines sont habituellement thermolabiles; elles sont inactivées par un chauffage de 30 mn à 60 ou 70°C. Il existe toutefois une exception à cette règle : les colicines résistent souvent à un chauffage à 100°C pendant 5 mn (types A, D, K, N, P, V_1, V_2, V_3, V_4 et V_5); en outre, ces colicines thermostables sont fréquemment rencontrées (35 % des *E. coli* colicinogènes les produisent). La thermolabilité des diverses entérobactériocines peut s'expliquer si l'on admet que les divers facteurs héréditaires responsables de la synthèse de ces entérobactériocines proviennent du transfert de déterminants colicinogènes à ces bactéries [5]; or, les seuls facteurs colicinogènes transférables sont ceux qui gouvernent la production de colicines thermolabiles (à l'exception de celui de la colicine K).

2. *Action des protéases.* — Les colicines sont sensibles aux enzymes protéolytiques (protéases microbiennes, trypsine, α-chymotrypsine) [1]; les entérobactériocines qui se rapprochent des colicines : alvéicines, bactériocines des *Salmonella* et des *Arizona* sont également inactivées par ces protéases; il en est de même des pneumocines et des aérocines. Soulignons le fait que les bactériocines des *Arizona*, des *Klebsiella* et d'*Enterobacter ærogenes* ne respectent pas la règle générale selon laquelle les bactéries protéolytiques produisent des bactériocines qui résistent à l'action des protéases. Au contraire, les autres familles d'entérobactériocines qui sont produites par les espèces protéolytiques suivantes : *Enterobacter cloacæ*, *Serratia* et *Erwinia* diverses sont résistantes aux protéases et se conforment à la règle précitée; il convient de remarquer enfin que les marcescines et les carotovoricines, qui se rapprochent des pseudomonadacines, sont habituellement résistantes aux protéases comme ces dernières.

3. *Action du chloroforme.* — La plupart des entérobactériocines résistent à l'action dénaturante du chloroforme; seules les colicines appartenant au groupe E sont rapidement inactivées par ce solvant [1]; il en est de

même généralement pour les autres entérobactériocines qui ont les récepteurs des colicines du groupe E (alvéicines, bactériocines de *Salmonella*, etc.).

4. *Spectre d'activité des entérobactériocines.* — Si l'on se réfère à la classification des *Enterobacteriaceæ* de Kauffmann [(6), (7)], on constate qu'à l'exception de certaines souches d'*E. coli* et de *Shigella*, les diverses entérobactériocines, comme toutes les bactériocines produites par les bactéries gram-négatives, sont actives sur des souches appartenant à l'espèce productrice ainsi qu'aux espèces voisines (4). La recherche du spectre d'activité de diverses entérobactériocines, dont nous avons signalé récemment l'intérêt en taxonomie (3), nous a permis de confirmer l'inclusion des *Arizona* dans un sous-genre III des *Salmonella*, les relations d'*Aerobacter ærogenes* (*Enterobacter ærogenes*) avec *Enterobacter cloacæ*, l'incorporation des *Serratia* et des *Erwinia* dans la famille des *Enterobacteriaceæ*, les rapports des *Erwinia* avec la famille des *Enterobacteriaceæ*, d'une part et celle des *Pseudomonodaceæ*, d'autre part, ce genre faisant probablement la transition entre ces deux familles, etc.

5. *Fixation des entérobactériocines.* — Comme toutes les bactériocines, les entérobactériocines se fixent sur les bactéries au niveau d'un récepteur spécifique, ce qui provoque la mort plus ou moins rapide de ces dernières. Toutefois, il n'est pas rare qu'elles se fixent sur les bactéries sans les tuer. Par exemple, les bactériocines produites par *S. typhimurium* se fixent sur le récepteur de la colicine I. Elles ne sont pas actives sur *E. coli* 36 qui est pourtant sensible à la colicine I : *E. coli* 36 qui possède le récepteur de la colicine I a donc également celui de ces bactériocines de *Salmonella*; elle fixe ces dernières, mais ne meurt pas. Un raisonnement analogue s'applique à de *nombreuses* bactériocines des *Hafnia*, *Salmonella* et *Cloaca* qui, comme les bactériocines de *S. typhimurium*, ont des récepteurs de certaines colicines et n'agissent pas sur des souches qui sont néanmoins sensibles à la colicine correspondante. Inversement, certaines colicines ne tuent pas des bactéries qui sont pourtant sensibles à des entérobactériocines ayant le même récepteur de fixation; elles se fixent donc sur ces bactéries sans pouvoir exercer leur effet létal. Exemple : toutes les souches de *S. typhi* appartenant aux lysotypes 36 et 40 élaborent une bactériocine très active sur la souche 5856-62 de *S. sendai* qui n'est pas sensible à la colicine B. Or, ces bactériocines de *S. typhi* se fixent sur le récepteur de la colicine B. Par conséquent, la colicine B ne peut pas agir sur cette souche de *S. sendai* bien que ces bactéries possèdent le récepteur de cette colicine et puisse la fixer.

6. *Formation des diverses familles d'entérobactériocines.* — *a.* Dans une Note précédente (5) nous avons avancé une hypothèse selon laquelle les bactériocines des *Hafnia*, des *Salmonella* et peut-être des *Cloaca* seraient apparentées à certaines colicines dont les déterminants héréditaires auraient été transférés aux bactéries de ces divers genres, puis auraient subi une différenciation par mutations; ainsi se seraient formées les familles de

bactériocines propres à ces divers genres : en effet, ces bactériocines se fixent généralement sur les récepteurs des seules colicines des types B et I et du groupe E (rarement sur ceux des colicines A et K) alors qu'on connaît actuellement 13 types et trois groupes de colicines (au total 24 types). Or les facteurs héréditaires qui déterminent la synthèse des colicines B, E, I et K sont les seuls facteurs qui peuvent être transférés à ces Entérobactériacées [2] par culture mixte, soit seuls, soit en association avec d'autres facteurs tels que le facteur colicinogène (I) [6]. Bien que ces entérobactériocines se différencient des colicines correspondantes par certaines de leurs propriétés (mutations), ce qui leur confère leur individualité, elles partagent avec ces colicines, outre des récepteurs communs, un *ensemble de caractères* : thermolabilité identique (ou voisine), inactivation par les mêmes agents (chloroforme, lysozyme, enzymes protéolytiques, etc.), possibilité de transfert de leurs facteurs héréditaires, inductibilité de leur synthèse par les rayons ultraviolets, même type d'immunité, etc. Ces constatations apportent, à notre avis, une vérification partielle à l'hypothèse que nous avons formulée précédemment : ces bactériocines sont des variants des colicines B, E et I.

b. Cette démonstration conduit à se demander quelle pourrait être l'origine des autres entérobactériocines qui n'ont pas généralement, semble-t-il, de récepteurs communs avec certaines colicines [bactériocines des *Arizona*, des *Klebsiella*, des *Aerobacter*, des *Serratia* [8] et des *Erwinia*]. Pour tenter de répondre à cette question, nous avons étudié quelques-unes des caractéristiques qui pourraient rapprocher ces entérobactériocines de certains types de colicine; nous avons constaté qu'elles sont habituellement thermolabiles, que leur biosynthèse est souvent inductible par les rayons ultraviolets et que leurs facteurs héréditaires sont parfois transférables par culture mixte avec d'autres Entérobactériacées. Or, les colicines B, E, I s'individualisent justement par rapport aux autres types de colicine à la fois par leur thermolabilité, l'inductibilité de leur biosynthèse et la possibilité de transfert de leurs déterminants héréditaires; d'autre part, les bactériocines des *Arizona*, des *Klebsiella*, d'*Enterobacter ærogenes* sont sensibles aux protéases comme les colicines bien que les bactéries productrices soient protéolytiques; en outre, comme les colicines du groupe E, ces bactériocines sont parfois dénaturées par le chloroforme (diverses marcescines); enfin, comme la colicine B, le lysozyme les inactive parfois après un traitement préalable par le chloroforme (quelques bactériocines d'*Arizona* et pneumocines). Tous ces résultats nous conduisent à avancer l'hypothèse selon laquelle les facteurs bactériocinogènes des *Arizona*, *Klebsiella*, *Aerobacter*, *Serratia* et *Erwinia* proviendraient du transfert à ces bactéries des facteurs colicinogènes (A), (B), (E), (I) ou (K), seuls ou associés à d'autres facteurs [9]; ce transfert aurait pu s'opérer, soit directement des bactéries colicinogènes à des bactéries de ces divers genres, soit secondairement entre entérobactériacées diverses. Comme les

bactériocines des *Hafnia*, des *Salmonella* et des *Cloaca*, ces facteurs auraient subi une différenciation ultérieure à la suite d'un nombre plus ou moins élevé de *mutations* et auraient ainsi formé, après avoir été sélectionnés par les bactéries, des familles de bactériocines propres à ces divers genres et différentes des colicines originelles. Ces mutations portent sur des caractères très variés (spectre d'activité, température d'inactivation, sensibilité aux enzymes protéolytiques, etc.); en outre, l'une de ces mutations concerne la *nature des centres actifs* de ces particules, ce qui permet d'expliquer l'absence habituelle de récepteurs communs entre ces diverses entérobactériocines et leur colicine originelle respective.

7. *Nomenclature.* — Puisque les divers types d'alvéicines, de bactériocines de *Salmonella* et des cloacines sont des variants de certaines colicines et *vice-versa*, il conviendrait de désigner ces bactériocines sous les vocables d'alvéicines E_1, E_2, E_3, etc., de bactériocines des *Salmonella* B_1, B_2, B_3, ... ou E_1, E_2, E_3, ... ou I_1, I_2, I_3, ..., de cloacines I_1, I_2, I_3, ..., K_1, K_2, K_3. Cette nomenclature aurait le mérite de préciser à la fois la famille de la bactériocine et sa filiation à partir de sa colicine d'origine.

En résumé : 1° Par la recherche du spectre d'activité des entérobactériocines, nous avons pu confirmer l'état actuel de la classification des *Enterobacteriaceæ* tel que l'a définie Kauffmann par ses études biochimiques et sérologiques. 2° Il arrive assez fréquemment que les entérobactériocines se fixent sur les bactéries sans pouvoir exercer leur action létale. 3° Les bactériocines des *Hafnia*, des *Salmonella* et des *Cloaca* sont des variants des colicines A, B, E, I et K; nous avançons l'hypothèse qu'il en est probablement de même pour les autres familles d'entérobactériocines, bien qu'elles n'aient pas semble-t-il de récepteurs communs avec ces colicines.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) P. Fredericq, *Erg. Mikrob. Imm. Exp. Ther.*, 137, 1963, p. 114.
(2) Y. Hamon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2064.
(3) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2868.
(4) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 309.
(5) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3121.
(6) F. Kauffmann, *Int. Bull. Bact. Nom. Tax.*, 9, 1959, p. 1.
(7) F. Kauffmann, *Acta Path. Microb. Scand.*, 54, 1962, p. 473.
(8) Toutefois, selon M. Mandel et F. Mohn (8e *Congrès Int. Microb. Montréal*, Extraits n° 5.3, 1962, p. 26), certaines marcescines ont un récepteur identique à celui de la colicine K.
(9) H. Ozeki, B. A. D. Stocker et S. M. Smith, *J. Gen. Microb.*, 28, 1962, p. 671.

VIROLOGIE. — *Action de températures supra-optimales sur la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac dans des disques de feuilles disposés en milieu liquide. Étude du pouvoir pathogène du virus.* Note (*) de Mlle **Geneviève Lebeurier**, transmise par M. Roger Gautheret.

Le pouvoir pathogène du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) se multipliant à 35° est plus faible que celui du virus se développant à 24°. Les raisons de cette variation des propriétés infectieuses sont discutées.

Faisant suite à l'étude de l'action des températures supra-optimales sur le développement du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) dans des disques de feuilles disposés en milieu liquide ([3]), la présente Note a pour but de compléter ce travail en étudiant le pouvoir pathogène de ce virus.

Des disques découpés dans des feuilles de *Nicotiana tabacum* var. *Judy Pride* sont inoculés avec du V. M. T. à la concentration de 1 mg/ml et mis en survie dans les conditions précédemment décrites ([3]). Ces disques sont disposés soit à 24° (lot A) soit à 35° (lot B). Des prélèvements sont effectués au cours du temps et après congélation les disques sont broyés selon la technique déjà décrite ([2]). Chaque broyat subit une centrifugation de 15 mn à 4 000 t/mn, et chacun des surnageants est recueilli. Ces surnageants ou « extraits bruts » sont utilisés pour évaluer d'une part la teneur en antigène viral et d'autre part pour étudier le pouvoir pathogène des virions qu'ils contiennent.

On est en droit de penser que les variations de pouvoir pathogène, qui pourraient éventuellement être constatées proviennent : soit de différences dans la teneur des « extraits bruts » en substances inhibant les propriétés infectieuses du virus ([4]), soit de variations inhérentes à des modifications affectant les virions seuls ou des deux à la fois. C'est pourquoi nous avons étudié les propriétés infectieuses d'une part des extraits bruts et d'autre part du V. M. T. purifié à partir de ces extraits.

Le premier point a été abordé en comparant le nombre de lésions induites sur des plantes hypersensibles par l'inoculation des différents extraits bruts et d'une suspension standard de virus purifié. Or on sait que les broyats de plantes saines contiennent des inhibiteurs du pouvoir pathogène du V. M. T., il en est de même des extraits de plantes virosées ([4]). Pour que la comparaison soit valable il faut bien entendu que les extraits bruts aient une concentration identique en virions. L'obtention de tels extraits ne peut s'effectuer qu'à partir de disques ayant eu des temps de survie sensiblement différents. On est alors conduit à admettre que la teneur en inhibiteurs de ces extraits n'est pas modifiée par le temps de survie. Des observations faites antérieurement nous permettent de le

penser : des expériences ultérieures devront le confirmer. Vingt demi-feuilles de *Nicotiana tabacum* var. *Samsun NN* sont inoculées avec une suspension standard de V. M. T. à la concentration de 0,2 μg/ml, les extraits bruts des lots A et B, ajustés à la même concentration sont inoculés sur les demi-feuilles correspondantes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Témoin, Solution standard de V. M. T.	Désignation des lots	Inhibition du pouvoir pathogène par rapport au témoin (%).
Nombre (*) de lésions par demi-feuille..........	134	56 (lot A)	59
	150	25 (lot B)	84

(*) Moyenne du nombre de lésions pour 20 demi-feuilles.

On voit que le pouvoir pathogène des extraits inoculés est diminué par rapport à celui de la solution standard. Ceci permet de confirmer la présence de substances inhibant les propriétés infectieuses du virus dans les extraits de plantes virosées. On remarque par ailleurs que les extraits bruts de disques laissés continuellement à 35° (lot B) ont un pouvoir pathogène plus faible que ceux de disques disposés à 24° (lot A).

Pour mettre plus clairement en évidence les variations des propriétés infectieuses des différents extraits, on a comparé directement le nombre de lésions locales induites par l'inoculation de l'un par rapport à l'autre. Vingt demi-feuilles de *Nicotiana tabacum* var. *Samsun NN* sont inoculées avec l'extrait du lot A, à la concentration de 0,2 μg/ml, l'extrait brut du lot B est inoculé sur les demi-feuilles correspondantes à la même concentration. Les résultats obtenus confirment les précédents, à savoir que les extraits des disques soumis à 35° ont un pouvoir pathogène plus faible que ceux des disques laissés à 24°. L'inhibition est dans ce cas de l'ordre de 66 %.

Il convient donc de vérifier si cette différence observée dans la manifestation du pouvoir pathogène est imputable aux seules substances inhibitrices présentes dans les extraits. C'est pourquoi dans une deuxième série d'expériences nous avons comparé les propriétés infectieuses du virus purifié à partir de ces extraits. Les surnageants subissent deux cycles de centrifugations alternées à haute et basse vitesse, séparées par une remise en suspension des culots dans du tampon versène pH 7,0 à 0,01 M. Le virus purifié est dialysé 24 h contre de l'eau bidistillée, à nouveau centrifugé à haute vitesse et remis en suspension dans du tampon phosphate 0,01 M + ClNa (9 ‰), pH 7,0. Les concentrations de ces différentes suspensions sont évaluées spectrophotométriquement. Des plantes hyper-

sensibles (*N. tabacum* var. *Samsun NN*) sont inoculées avec le V. M. T. purifié du lot A à la concentration de 0,2 μg/ml sur un côté des feuilles, le virus purifié du lot B sur le côté opposé. Les résultats consignés dans le tableau II indiquent que le V. M. T. (35°) a un pouvoir pathogène plus faible que celui se multipliant à 24°.

TABLEAU II.

	V. M. T. purifié (lot A).	V. M. T. purifié (lot B).	Inhibition du pouvoir pathogène par rapport au lot A.
Nombre (*) de lésions par demi-feuille.............	50	27	46 %

(*) Moyenne du nombre de lésions pour 20 demi-feuilles.

En conclusion, les expériences rapportées montrent que le virus purifié à partir de disques disposés à 35° est nettement moins infectieux que celui extrait des disques laissés à 24°. On peut, dans ces conditions se demander si les différences de pouvoir pathogène constatées entre ces extraits bruts ne proviennent pas uniquement des propriétés particulières du V. M. T. se multipliant à 35°. Il n'est pas possible de répondre à cette question dans l'état actuel de nos recherches. Il semble toutefois que les différences observées soient plus importantes entre les extraits bruts qu'entre les virus purifiés. Ceci paraît en faveur de la présence de substances inhibitrices plus abondantes chez les disques laissés en survie à 35°. Des recherches ultérieures s'avèrent nécessaires dans cette direction. La prochaine publication proposera, par contre, une explication du faible pouvoir pathogène des suspensions purifiées de virus se multipliant dans des disques laissés à 35°.

(*) Séance du 27 juillet 1964.
(1) Travail réalisé avec l'aide du Comité de Biologie moléculaire de la Délégation à la Recherche scientifique et technique.
(2) G. LEBEURIER et M. L. BADRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2559.
(3) G. LEBEURIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6579.
(4) F. C. BAWDEN et N. W. PIRIE, *J. Gen. Microb.*, 16, 1957, p. 696-710.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences et Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S., Strasbourg-Cronenbourg.*)

IMMUNOLOGIE. — *L'immuno-cyto-adhérence : une méthode simple et quantitative pour l'étude* in vitro *des cellules productrices d'anticorps.* Note (*)
de Mlle **Nora R. Nota** ([1]), Mme **Monique Liacopoulos-Briot**, Mlle **Claude Stiffel** et M. **Guido Biozzi**, présentée par M. Bernard Halpern.

Nous décrirons une méthode qui permet d'identifier *in vitro* les cellules formatrices d'anticorps, isolées du tissu lymphoïde d'animaux immunisés avec des hématies hétérologues. Cette méthode est basée sur le phénomène de l'adhérence des hématies à la surface des cellules qui synthétisent l'anticorps correspondant; elle permet l'examen d'un grand nombre de cellules lymphoïdes, qu'on peut identifier au microscope à contraste de phase, et elle peut être appliquée également à des antigènes solubles fixés à la surface des hématies.

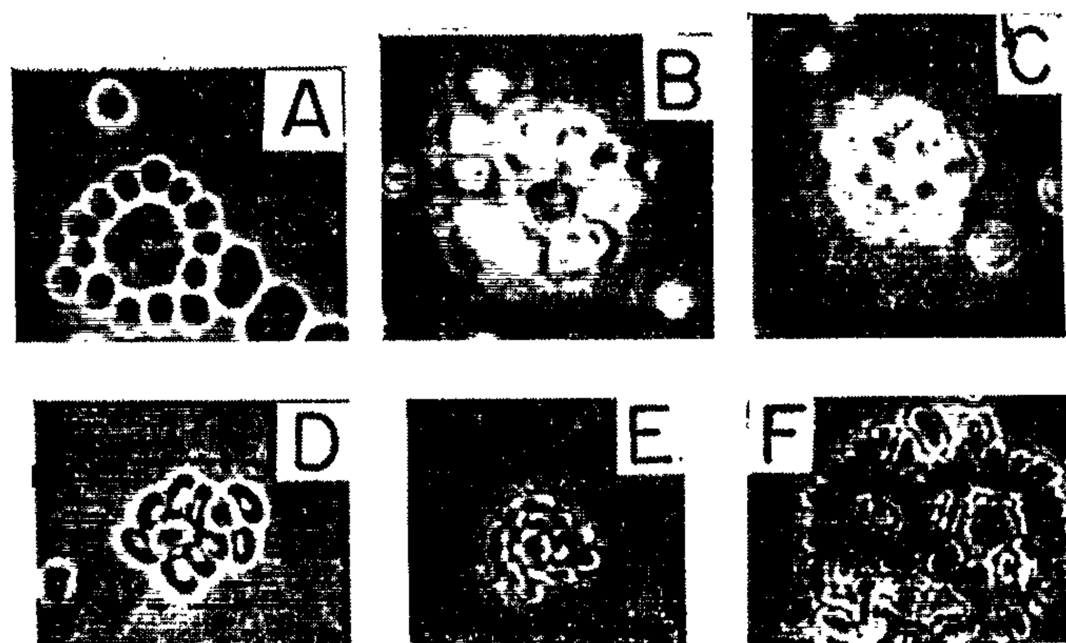
Nous avons observé que certaines cellules isolées du tissu lymphoïde d'animaux immunisés avec des hématies hétérologues acquièrent la propriété de fixer à une surface *in vitro* les hématies correspondantes. Nous proposons d'appeler « immuno-cyto-adhérence » (I. C. A.) la fixation d'un antigène cellulaire sur des cellules immunologiquement compétentes ayant, à leur surface, l'anticorps correspondant.

Les expériences ont été réalisées chez le Lapin et la Souris adultes. Nous avons utilisé, comme antigène, les hématies de Mouton et de Pigeon, qui peuvent être différenciées aisément et qui n'ont pas d'antigène commun. L'immunisation a été faite, soit avec chaque type d'hématies séparément, soit avec le mélange des deux. Chez les lapins, qui ont été immunisés par voie intraplantaire, nous avons étudié l'I. C. A. des cellules isolées du ganglion poplité satellite, tandis que, chez les souris immunisées par voie intraveineuse, nous avons utilisé des cellules spléniques.

Les cellules, isolées suivant la méthode utilisée par Howard ([2]), lavées trois fois dans le liquide de Hanks, ont été suspendues dans le liquide de Hanks additionné de sérum normal homologue décomplémenté et épuisé avec les hématies de Mouton et de Pigeon (30 % pour le Lapin et 5 % pour la Souris). Le test de l'I. C. A. a été effectué de la façon suivante : On a mélangé 0,5 ml de cellules lymphoïdes au même volume d'une suspension d'hématies : cellules lymphoïdes de Lapin : 24.10^6/ml; cellules spléniques de Souris : 48.10^6/ml; hématies de Mouton : 80.10^6/ml et hématies de Pigeon : 27.10^6/ml. Quand les deux espèces d'hématies sont ajoutées en même temps, nous avons utilisé 0,25 ml de chaque suspension d'hématies. Les préparations ont été incubées à 37°C pendant 2 h, puis placées à 4°C pendant 20 h. Les cellules ont été ensuite remises en suspension par une légère agitation. Le nombre de cellules présentant le phénomène de l'I. C. A. a été déterminé dans une cellule de Malassez.

L'aspect morphologique de l'I. C. A. est typique et très facilement reconnaissable au microscope. Dans la figure 1, nous présentons les aspects les plus habituels obtenus avec les hématies de Mouton (A, B, C) et de Pigeon (D, E, F).

Les résultats du tableau I montrent que les cellules lymphoïdes, isolées des ganglions de lapins normaux, ne présentent pas l'I. C. A., ni avec les hématies de Mouton, ni avec celles de Pigeon. Cependant, chez deux animaux, un très faible pourcentage d'I. C. A. a pu être décelé (0,03 %). Par contre, un taux important d'I. C. A. est observé avec les cellules lymphoïdes des lapins immunisés, lorsque celles-ci sont mélangées avec les hématies spécifiques. Dans le cas des lapins ayant reçu la double immunisation (Mouton + Pigeon), nous trouvons des cellules ayant fixé des hématies de Pigeon, et d'autres des hématies de Mouton. Nous n'avons observé qu'une seule cellule ayant fixé, à la fois, des hématies de Mouton et des hématies de Pigeon.



Différents aspects du phénomène de l'immuno-cyto-adhérence. Cellules lymphoïdes d'animaux immunisés ayant fixé, à leur surface, des hématies de Mouton (A, B, C : G × 500) et des hématies de Pigeon (D, E, F : G × 250).

Des résultats analogues sont obtenus en étudiant les cellules spléniques des souris immunisées avec des hématies de Mouton, des hématies de Pigeon ou leur mélange (tableau II).

L'ensemble des résultats obtenus souligne la spécificité du phénomène de la cyto-adhérence. Pour cette raison, nous considérons que l'I. C. A. est produite par l'anticorps spécifique présent à la surface de certaines cellules du tissu lymphoïde des animaux immunisés. Le très faible pourcentage de l'I. C. A., observé chez les animaux non immunisés, pourrait être dû aux cellules productrices d'anticorps naturels.

Les cellules présentant l'I. C. A. pourraient, soit synthétiser elles-mêmes les anticorps, soit les avoir fixés passivement. Nous considérons comme plus plausible la première possibilité, car nos expériences d'immunisation passive des cellules lymphoïdes ont donné des résultats négatifs. De plus, nous n'avons trouvé qu'un pourcentage minime d'adhérence mixte d'hématies de Pigeon et de Mouton à la même cellule des animaux immunisés avec le mélange de ces deux espèces d'hématies.

TABLEAU I.

Immuno-cyto-adhérence présentée par les cellules lymphoïdes de lapins immunisés avec des hématies hétérologues.

	Lapins n°	Immunisation. Antigène.	Voie.	Doses (*) (nombre d'hématies injectées.)	Pourcentage de cellules présentant la cytoadhérence spécifique avec hématies de Mouton.	avec hématies de Pigeon.
Immunisés.	985......	Hématies de Mouton	Intraplantaire	$2.10^9 \times 5$	18,5	–
	986......	Id.	Id.	$2.10^9 \times 3$	11	–
	755......	»	»	$2.10^8 \times 5$	2,5	0
	670......	»	»	Id.	0,57	0
	651......	»	»	»	2,8	0
	650......	Hématies de Pigeon	»	$3.10^8 \times 5$	0,03	0,37
	754......	Id.	»	Id.	0	6
	668......	»	»	»	0	0,5
	588......	Hématies de Mouton et de Pigeon	»	Mouton : $1,5.10^9 \times 5$ Pigeon : $2,25.10^8 \times 5$	2	3,6
	589......	Id.	»	Id.	15	10
	652......	»	»	»	0,48	0,58
	653......	»	»	»	0,84	0,8
Témoins.	1......	–	–	–	0,03	–
	2......	–	–	–	0	0,03
	3......	–	–	–	0	0
	4......	–	–	–	0	–
	640......	–	–	–	0	0
	631......	–	–	–	0	–

TABLEAU II.

Immuno-cyto-adhérence présentée par les cellules spléniques de souris immunisées avec des hématies hétorologues.

	Souris n°	Immunisation. Antigène.	Voie.	Dose	Intervalle entre la dernière injection et le prélèvement des cellules (jours).	Pourcentage de cellules présentant l'immuno-cyto-adhérence aux hématies de Mouton.	aux hématies de Pigeon.
Immunisées.	1.........	Hématies de Mouton	Intraveineuse	$1.10^8 \times 3$	5	0,42	0
	2.........	Hématies de Pigeon	Id.	Id.	5	0	0,30
	3.........	Hématies de Mouton et de Pigeon	»	Mouton : 5.10^7 Pigeon : 5.10^7	10	0,40	1,1
	4.........	Id.	»	Id.	10	0,31	0,4
	5.........	»	»	»	16	0,45	0,49
	6.........	»	»	»	16	0,37	0,32

(*) Les injections d'hématies sont faites tous les deux jours pendant 10 jours. Les ganglions sont prélevés entre 5 et 8 jours après la dernière injection.

Des expériences préliminaires nous ont montré que l'I. C. A. pouvait être utilisée également pour l'identification des cellules produisant des anticorps contre des antigènes protéiques en solution. Nous avons, en effet, observé l'I. C. A. en mélangeant ces cellules avec des hématies sur lesquelles on avait préalablement fixé l'antigène correspondant par la benzidine [3].

La méthode de l'I. C. A. peut être confrontée à celle décrite par Jerne [4] et Ingraham [5], qui ont étudié l'hémolyse d'hématies en milieu gélifié. La confrontation de ces deux méthodes montre que l'I. C. A. met en évidence un pourcentage bien plus élevé de cellules immunologiquement actives. La sensibilité de notre méthode se rapproche de celle de l'agglutination des bactéries suspendues dans une microgoutte ne contenant qu'une cellule formatrice d'anticorps [[6], [7]]. Par rapport à cette dernière technique, l'I. C. A. présente de nombreux avantages : simplicité technique et possibilité d'étude rapide d'un grand nombre de cellules.

Nos expériences d'immunisation double (hématies de Mouton + hématies de Pigeon) nous ont montré que la majorité des cellules actives ne synthétise qu'un seul anticorps (antihématies de Mouton ou antihématies de Pigeon). La fréquence des cellules produisant, à la fois, les deux anticorps est extrêmement faible (0,002 à 0,007 % des cellules actives). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Nossal et Mäkelä [8].

Au cours de la rédaction de cet article, nous avons eu connaissance du travail de Zaalberg [9], qui a utilisé une technique comparable à l'I. C. A.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

[1] Boursier du Consejo Nacional de Investigaciones y Tecnicas de la République Argentine.

[2] J. G. Howard, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 42, 1961, p. 72.

[3] B. N. Halpern, M. Jacob, R. Binaghi et J. Parlebas, *Rev. Franç. Allergie*, 4, 1961, p. 201.

[4] N. K. Jerne et A. A. Nordin, *Science*, 140, 1963, p. 405.

[5] J. Ingraham, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5005.

[6] G. J. V. Nossal, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 39, 1958, p. 544.

[7] G. Attardi, M. Cohn, K. Horibata et E. Lennox, *J. Immunol.*, 92, 1964, p. 335.

[8] G. J. V. Nossal et O. Mäkelä, *J. Immunol.*, 88, 1962, p. 604.

[9] O. B. Zaalberg, *Nature* (London), 202, 1964, p. 1231.

(*Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'Institut National d'Hygiène et de l'Association Claude Bernard* et *C. N. R. S., Hôpital Broussais*, 96, *rue Didot, Paris*, 14e.)

PATHOLOGIE. — *L'ultrastructure des cellules hépatiques dans la maladie de Hürler (Gargoylisme)*. Note (*) de MM. **François Van Hoof** et **Henri-Géry Hers**, transmise par M. Robert Debré.

Du point de vue chimique, le gargoylisme se caractérise par un dépôt de mucopolysaccharides acides dans les tissus [(1), (2)] et par leur excrétion excessive dans les urines [(2), (3)]. On admet généralement que ces mucopolysaccharides sont principalement du chondroïtine-sulfate B et de l'héparitine-sulfate [(2), (3)]. C'est en vue d'arriver à une meilleure compréhension de l'étiologie de la maladie que nous nous sommes efforcés de préciser la localisation intracellulaire des dépôts de mucopolysaccharides dans le foie.

Des biopsies hépatiques provenant de quatre malades atteints de différentes formes de gargoylisme, ont été examinées au microscope électronique. Les deux premiers malades sont deux frères âgés respectivement de 6 et de 3 ans (cas nos 1 et 2). Ils ont été étudiés par le Docteur Loeb (Hôpital Saint-Pierre à Bruxelles) et présentaient toutes les caractéristiques cliniques du gargoylisme, y compris une excrétion accrue d'héparitine-sulfate et de chondroïtine-sulfate B. Les deux autres cas, (garçons de 8 et 9 ans, étudiés par les Docteurs Maroteaux, Lestradet et Badoual, Hôpital des Enfants-Malades et Hôpital Hérold à Paris) étaient caractérisés par une élimination urinaire importante d'héparitine-sulfate mais sans excès de chondroïtine-sulfate B.

Méthodes. — Les fragments tissulaires ont été fixés à l'acide osmique (cas nos 1 et 2) où à la glutaraldéhyde à 6,25 % avec postfixation à l'acide osmique (4) (cas nos 3 et 4) et enrobés dans l'épon (5). Les coupes, obtenues à l'ultrotome LKB, ont été étalées sur des grilles nues, colorées au citrate de plomb (6) et examinées au moyen d'un microscope Siemens Elmiskop I à 60 kV.

Résultats. — Ainsi que le montrent les figures 1 à 3, le foie des sujets atteints de gargoylisme se caractérise par la présence d'un grand nombre de vacuoles cytoplasmiques contenant une substance d'aspect granuleux et délimitées par une membrane simple. Ces vacuoles de forme arrondie ou ovalaire ont une taille très variable, dépassant parfois 10 μ. Beaucoup contiennent des inclusions polymorphes, telles que des membranes enroulées, des petits éléments sphériques de densité très diverse, ou des masses irrégulières finement granuleuses. Ces inclusions rappellent les éléments qu'on trouve normalement dans la matrice des corpuscules denses. Malgré un examen approfondi nous n'avons rencontré aucun corpuscule dense typique au cours de nos observations.

Les noyaux et mitochondries ont un aspect normal. Il en va de même pour le réticulum endoplasmique, sauf dans le cas n° 4 où il présente un certain degré de dilatation (*fig.* 3).

Les mêmes vacuoles se retrouvent dans les cellules de Kupffer, avec cette différence qu'elles y sont souvent plus petites et plus nombreuses (*fig.* 1). Dans l'ensemble les quatre cas étudiés ne présentent entre eux que des différences morphologiques mineures.

Discussion. — Il paraît très vraisemblable que les vacuoles que nous avons observées contiennent les mucopolysaccharides acides dont l'accumulation intrahépatique a été décrite par d'autres auteurs [(1). (2)]. On ne peut formuler que des hypothèses quant à la nature et l'origine de ces vacuoles. Les faits suivants méritent cependant d'être pris en considération.

1° Les images décrites ici sont très semblables à celles qui ont été observées chez la Souris après traitement au dextran (7) ou chez le Rat après surcharge au triton WR 1339 (8). Dans ces deux cas, la nature lysosomiale des vacuoles est bien établie.

2° L'absence de corpuscules denses péribiliaires normaux, dont on sait qu'ils constituent l'aspect habituel des lysosomes dans le foie [(9), (10)], est une anomalie importante. Nous avons noté, par contre, dans le voisinage des canalicules biliaires une abondance de vacuoles contenant des inclusions ressemblant à celles qu'on trouve à l'intérieur des lysosomes (*fig.* 2).

3° Les vacuoles sont bordées par une membrane simple qui ne porte pas de ribosomes. Le réticulum endoplasmique a le plus souvent un aspect normal sauf dans le cas n° 4. Dans ce dernier cas les dilatations observées dans certaines cellules sont inconstantes et leur contenu ne présente pas l'aspect granuleux ni les inclusions caractéristiques des grandes vacuoles. Il nous paraît donc peu vraisemblable que les vacuoles observées résultent d'une simple exagération de ces dilatations. Cette dilatation du réticulum endoplasmique a d'ailleurs été décrite dans une grande variété d'altérations de la cellule hépatique. Elle correspondrait à l'état décrit en microscopie optique sous le nom de dégénérescence hyaline (11).

Explication des Figures.

Ces trois figures montrent l'aspect du foie de patients atteints de maladie de Hürler. On observe de très nombreuses vacuoles claires, contenant un fin piqueté dont la nature est inconnue. Dans certaines vacuoles existent également des inclusions d'aspect et de taille très variables (flèches). (N, noyau; m, mitochondrie; re, réticulum endoplasmique; cb, canalicule biliaire; D, espace de Disse.) Ces vacuoles existent aussi bien dans les hépatocytes que dans les cellules de Kupffer (partie inférieure de la figure 1). Dans le cas n° 4 on note un certain degré de dilatation du réticulum endoplasmique (*fig.* 3, coin supérieur gauche). Fig. 1 : Cas n° 1, G × 9 000; fig. 2 : Cas n° 1, G × 15 000; fig. 3 : Cas n° 4, G × 8 000.

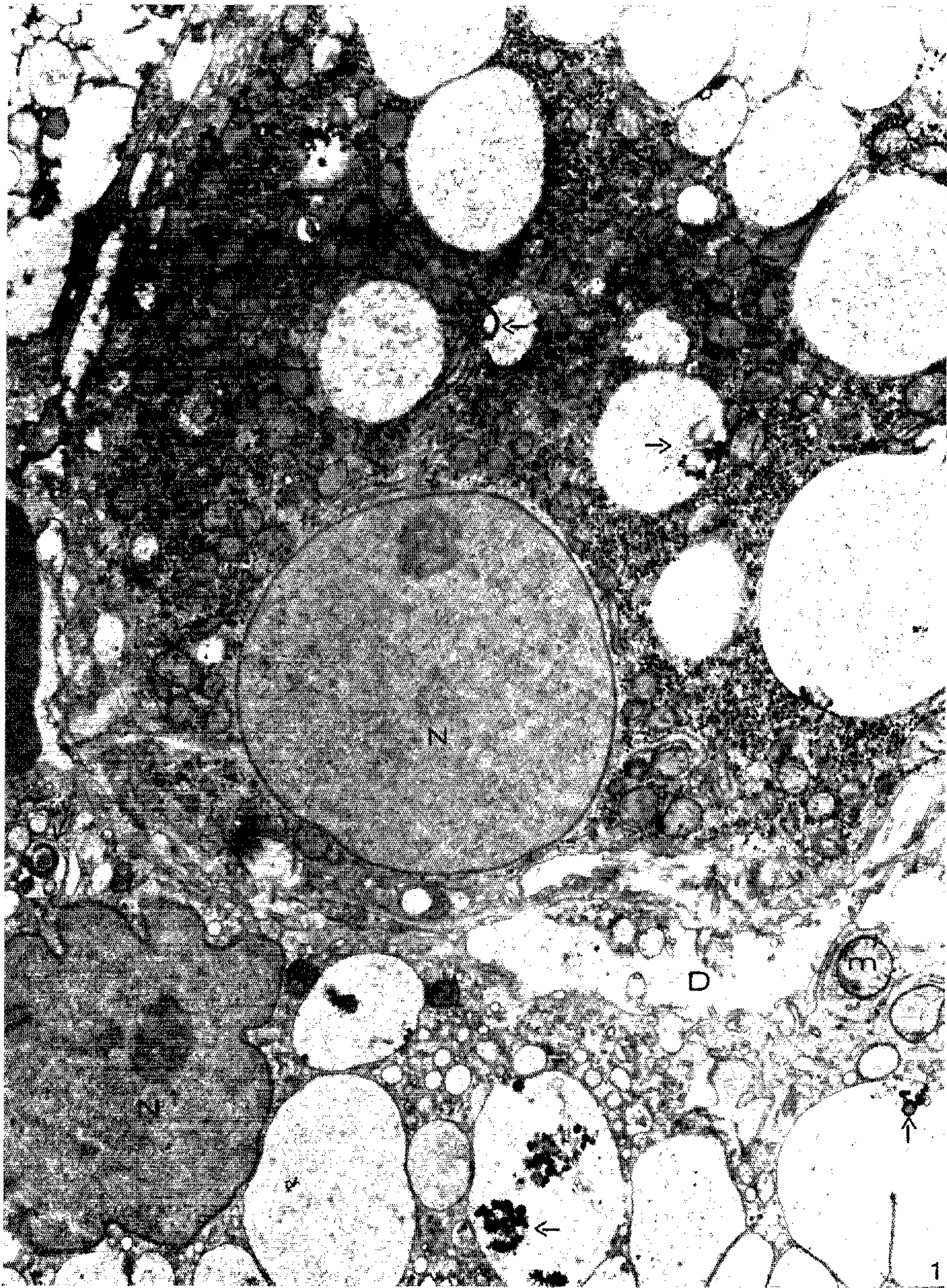
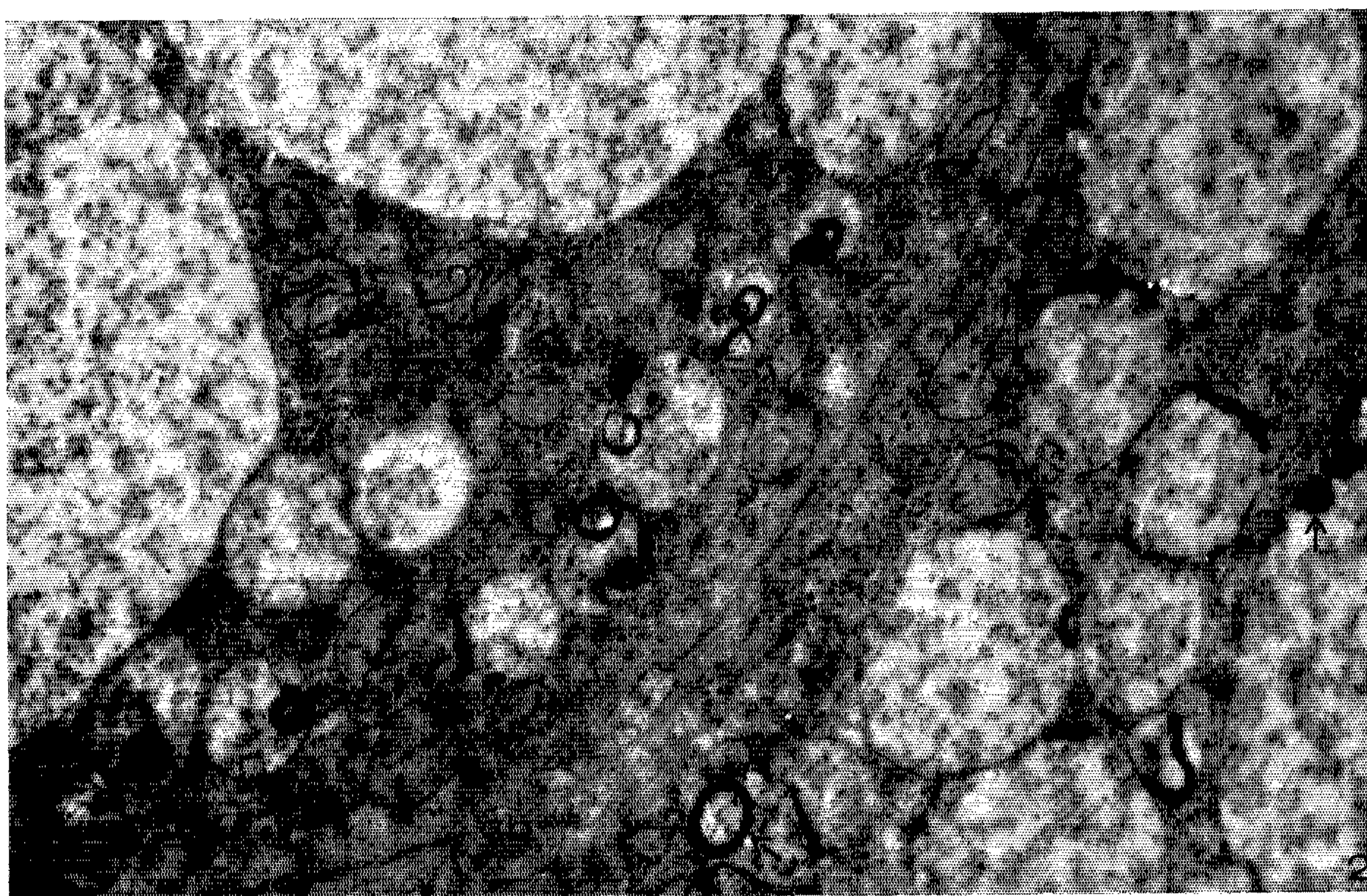
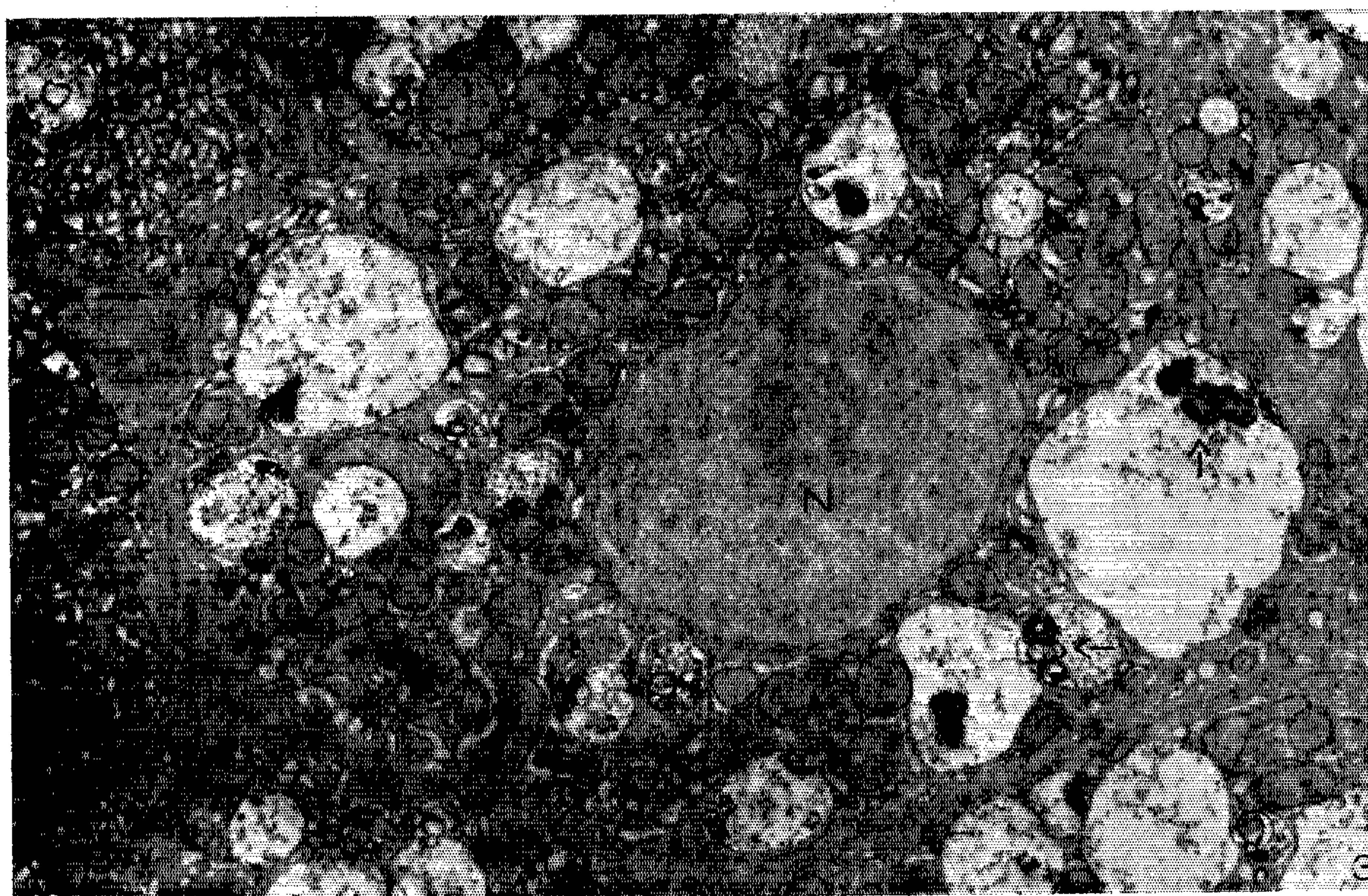

N
N
D
m
1

PLANCHE II.





A la suite de ces remarques, la nature lysosomiale des vacuoles nous paraît donc vraisemblable. Les hypothèses suivantes peuvent être retenues quant à la lésion biochimique responsable de l'accumulation des substances de dépôt et quant à leur voie de pénétration dans les vacuoles.

1° Chez le sujet normal, des mucopolysaccharides acides pénètrent dans les lysosomes et y sont hydrolysés. Dans le gargoylisme, l'absence congénitale d'un des enzymes responsable de cette hydrolyse provoque l'accumulation progressive de ces substances dans les lysosomes. Cette affection serait alors analogue à la glycogénose type II, où l'on a observé l'absence congénitale d'une hydrolase des lysosomes ([12]), associée à l'accumulation intravacuolaire de glycogène ([13]).

2° Dans la maladie de Hürler, l'équipement enzymatique des lysosomes est normal, et les mucopolysaccharides s'y accumulent parce qu'ils sont qualitativement ou quantitativement anormaux.

Dans les deux hypothèses, les mucopolysaccharides peuvent avoir été synthétisés par la cellule qui les accumule ou y avoir pénétré par endocytose. Dans le premier cas la séquestration de la substance de dépôt dans les lysosomes pourrait se faire par autophagie, comme on l'a postulé pour expliquer la glycogénose type II. Dans le second cas le mécanisme d'accumulation serait semblable à celui que l'on observe après injection de dextran ou de triton WR 1339 ([14]).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) G. Brante, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 4, 1952, p. 43.

([2]) K. Meyer, P. Hoffman, A. Linker, M. M. Grumbach et P. Sampson, *Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med.*, 102, 1957, p. 587.

([3]) A. Dorfman et A. E. Lorincz, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 443.

([4]) D. D. Sabatini, K. Bensch et R. J. Barnett, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 19.

([5]) J. H. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 409.

([6]) E. S. Reynolds, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 208.

([7]) W. Th. Daems, *Mouse liver lysosomes and storage*, Drukkerij « Luctor et Emergo », Leiden, 1962.

([8]) R. Wattiaux, M. Wibo et P. Baudhuin, *Ciba Foundation Symposium on Lysosomes*, Churchill, Londres, 1963, p. 176.

([9]) S. J. Holt et R. M. Hicks, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961, p. 47.

([10]) P. Baudhuin et H. Beaufay, *Arch. Internat. Physiol. Biochim.*, 71, 1963, p. 119.

([11]) C. Bruni, *Lab. Invest.*, 9, 1960, p. 209.

([12]) H. G. Hers, *Biochem. J.*, 86, 1963, p. 11.

([13]) P. Baudhuin, H. G. Hers et H. Loeb, *Lab. Invest.*, 1964 (sous presse).

([14]) Travail poursuivi grâce aux subsides du Fonds de la Recherche Scientifique Médicale et de « U. S. Public Health Service » (Research Grant A-4052). Les Docteurs Lœb, Maroteaux, Lestradet et Badoual leur ont fourni le matériel biopsique qui fait l'objet de cette étude.

(Laboratoire de Chimie physiologique, Université de Louvain, Belgique.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AOUT 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour chacune des Chaires suivantes, vacantes au Collège de France :

1° Chaire de Physique théorique des particules élémentaires.

(Renvoi à la Section de Physique.)

2° Chaire de Génétique cellulaire.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le tome XXX, 2e série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société helvétique des sciences naturelles.

M. **Léopold Escande** transmet l'Ouvrage suivant :

Exercices numériques de Mécanique en vue des Applications industrielles. Tome VI. *Gyroscopie théorique et expérimentale, application au guidage des engins, à la marine, et à l'aéronautique*, par M. André Tenot.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférences données au Palais de la Découverte : le 22 février 1964 (n° A 303), par Louis Chauvois : *Zénobe Gramme* (1826-1901), *créateur de la dynamo industrielle.*

2° Une série de tirages à part des travaux du Laboratoire de Biochimie de l'Université de Liège.

3° Observatoire royal de Belgique. *Les observatoires astronomiques et les astronomes*, par Fernand Rigaux (supplément).

4° Ciba Foundation. 1° *Colloquia on Endocrinology.* Volume 15, *The Aetiology of Diabetes Mellitus and its Complications*; 2° Study Group n° 18, *Brain-Thyroid Relationships.*

5° International Mathematical Union. *Report of the executive Committee to the National Adhering Organizations, January* 1 *to December* 31, 1963.

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Galactic coordinates l″, b″ of* 15 504 *variable stars*, par L. PLAUT.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Continuité d'un opérateur non linéaire sur certains espaces de suites.* Note (*) de M. **Jacques Robert**, transmise par M. Jean Leray.

1. Soit une suite $\{f_n\}$ de fonctions réelles définies sur **R**, et soit l'opérateur Φ qui, à une suite réelle $X = \{x_n\}$ fait correspondre la suite $\Phi X = \{f_n(x_n)\}$.

On donne ici des conditions de continuité, sur certains espaces topologiques de suites, de cet opérateur Φ qui intervient dans des systèmes infinis d'équations non linéaires.

2. Définition. — Un espace vectoriel l de suites réelles sera dit espace « F-monotone » si c'est un espace F (au sens de Banach) pour la métrique ρ et si, de plus, en notant $\rho(X, 0) = |X|$, on a :

A_1 : l contient l'ensemble des suites réelles finies;

A_2 : E_n désignant la suite dont tous les éléments sont nuls, sauf celui de rang n qui est égal à 1, on a pour tout $X = \{x_n\} \in l$ et pour tout $n \in \mathbf{N}$,

$$|X - x_n E_n| \leq |X|;$$

A_3 : Pour tout $n \in \mathbf{N}$, $|\alpha E_n|$ est une fonction non décroissante de $|\alpha|$.

La classe des espaces F-monotones contient notamment certains espaces modulaires de suites ([1]) et les espaces de coordonnées introduits par Gribanov ([2]), qui contiennent eux-mêmes les espaces de coordonnées d'Orlicz ([3]), les espaces l^p et l^∞.

Notations. — l étant un espace F de suites réelles, on utilisera les notations suivantes :

a. Soit $X = \{x_i\} \in l$. On désigne par $P_n^m X$ la suite $\{y_i\}$ avec $y_i = x$ si $n \leq i < m$, $y_i = 0$ si $i < n$ ou $i \geq m$, et par $P_n^\infty X$ la suite $\{y_i\}$ avec $y_i = 0$ si $i < n$, et $y_i = x_i$ si $i \geq n$.

b. On désigne par $[l]$ le sous-espace fermé de l engendré par les suites réelles finies, et si $X \in l$ et $Y \in l$, on pose

$$d(Y, X + [l]) = \inf_{Z \in X + [l]} (|Y - Z|).$$

c. Soient $X \in l$ et $r > 0$. On pose

$$B(l, X, r) = \{Y \in l : |Y - X| \leq r\},$$
$$\pi(l, X, r) = \{Y \in l : d(Y, X + [l]) < r\}.$$

Il résulte des propriétés A_1 et A_2 :

LEMME 2. — *Si l est un espace* F-*monotone :*

$$d(X, [l]) = \lim_{n \to +\infty} |P_n^\infty X|.$$

3. On considère l'application : $l \xrightarrow{\Phi} m$, où l et m sont deux espaces F-monotones.

Des propriétés A_1, A_2 et A_3 résulte :

LEMME 3. — *Si les fonctions $f_n(u)$ sont continues et nulles en $u = 0$, alors la propriété* (P) *:*

$$\forall a > 0, \quad \exists \varepsilon > 0, \quad \exists n \in \mathbf{N}; \qquad \forall X \in l, \quad |X| < \varepsilon : |P_n^\infty \Phi X| < a$$

entraîne la continuité de Φ en $X = 0$.

On a alors :

THÉORÈME 3. — *Si les fonctions $f_n(u)$ sont continues en $u = x_n$, une condition nécessaire et suffisante pour que Φ soit continue en $X = \{x_n\} \in l$ est :*

(C) *Pour tout $\mu > 0$, il existe $\lambda > 0$ tel que Φ applique $B(l, X, \lambda)$ dans $\pi(m, \Phi X, \mu)$.*

La condition (C) est nécessaire. Pour montrer qu'elle est suffisante, il suffit de considérer le cas où $X = 0$ et $\Phi X = 0$. On suppose alors Φ non continue en $X = 0$. D'après le lemme 3, on a

$$(1) \qquad \exists a > 0; \quad \forall \varepsilon > 0, \quad \forall n \in \mathbf{N}; \qquad \exists X \in l, \quad |X| < \varepsilon : |P_n^\infty \Phi X| \geqq a.$$

La condition (C) étant supposée satisfaite, on a

$$(2) \qquad \exists \alpha > 0; \qquad \forall X \in l, \quad |X| \leqq \alpha : \lim_{m \to +\infty} |P_m^\infty \Phi X| < \frac{a}{2}.$$

De (1), (2) et de la propriété A_2 des espaces F-monotones, on déduit

$$\exists \alpha > 0; \qquad \forall \varepsilon > 0, \quad 0 < \varepsilon < \alpha; \qquad \forall n \in \mathbf{N};$$
$$\exists X \in l, \quad |X| < \varepsilon; \qquad \exists m > n : |P_n^m \Phi X| > \frac{a}{2}.$$

Soit alors λ, $0 < \lambda < \alpha$, et soit une suite $\{\varepsilon_p\}$, $\varepsilon_p > 0$, $\sum_{p=1}^{\infty} \varepsilon_p \leqq \lambda$. Par récurrence sur l'indice p, on construit une suite d'entiers :

$$0 < n_1 < m_1 < \ldots < n_p < m_p < \ldots$$

et une suite $\{X_p\}$, $|X_p| < \varepsilon_p$, telles que pour tout p : $|P_{n_p}^{m_p} X_p| > a/2$. Lorsque $q \to +\infty$, la suite $\left\{\sum_{p=1}^{p=q} P_{n_p}^{m_p} X_p\right\}$ converge vers $X_0 \in l$ tel que $|X_0| \leqq \lambda$ et $d(\Phi X_0, [m]) > a/2$, ce qui est en contradiction avec (C). ★

En particulier, dans le cas où $m=[m]$ (par exemple si $m=l^p$, $1<p<+\infty$), les fonctions $f_n(u)$ étant supposées continues en $u=x_n$, si Φ applique une boule $B(l, X, \lambda)$ dans m, Φ est continue en $X=\{x_n\}\in l$.

4. Pour l'étude de la continuité globale, on établit en utilisant le lemme 2 :

Lemme 4. — *Si Φ applique $B(l, X, \lambda)$ dans $\pi(m, \Phi X, \mu)$, alors Φ applique $\pi(l, X, \lambda)$ dans $\pi(m, \Phi X, \mu)$.*

Puis :

Théorème 4. — *Si les fonctions $f_n(u)$ sont continues sur* **R**, *et si Φ est continue en $X\in l$, alors Φ est continue en tout point de $X+[l]$.*

5. Pour certains espaces F-monotones, on peut préciser l'allure des fonctions $f_n(u)$ en $u=x_n$ pour que $l\xrightarrow{\Phi}m$ soit définie et continue en $X=\{x_n\}\in l$. On se place ici, pour simplifier, dans le cas où $X=0$ et $\Phi X=0$.

Si $l=m=l^1$, on a :

Théorème 5.*a*. — *Si les fonctions $f_n(u)$ sont continues et nulles en $u=0$, une condition nécessaire et suffisante pour que Φ applique l^1 dans l^1 est qu'il existe des constantes positives ε et b, et une suite $\{a_n\}\in l^1$ telles que pour tout n et pour $|u|\leq\varepsilon$, on ait*

$$|f_n(u)|\leq a_n+b|u|.$$

On vérifie facilement que la condition est suffisante. Pour montrer qu'elle est nécessaire, on utilise le théorème 3 : les fonctions $f_n(u)$ étant continues en $u=0$ et Φ appliquant l^1 dans l^1, Φ est continue en $X=0$. Donc il existe $\varepsilon>0$ tel que $|X|\leq\varepsilon$ entraîne $|\Phi X|\leq 1$. Soient alors les fonctions

$$g_n(u)=\begin{cases}|f_n(u)|-\dfrac{k}{\varepsilon}|u| & \text{si } |f_n(u)|\geq\dfrac{k}{\varepsilon}|u| \\ 0 & \text{si } |f_n(u)|\leq\dfrac{k}{\varepsilon}|u|\end{cases}\qquad (k\geq 2).$$

En utilisant des propriétés de la norme, particulières à l^1, on montre que $\left\{\sup_{|u|\leq\varepsilon} g_n(u)\right\}\in l^1$. ★

Dans le cas où l et m sont deux espaces de coordonnées d'Orlicz (et en particulier des espaces l^p, $1<p<+\infty$) le théorème 5.*a* permet d'établir :

Théorème 5.*b*. — *Soient l_{M_1} et l_{M_2} deux espaces de coordonnées d'Orlicz associés aux fonctions $M_1(u)$ et $M_2(u)$. Si les fonctions $f_n(u)$ sont continues et nulles en $u=0$, une condition nécessaire et suffisante pour que Φ soit continue en $X=0$ est que pour tout $\alpha>0$, il existe des constantes positives β, ε, b et une suite $\{a_n\}\in l^1$ telles que pour tout n et pour $|u|\leq\varepsilon$, on ait*

$$M_2\{\alpha|f_n(u)|\}\leq a_n+bM_1(\beta|u|).$$

Le principe de la démonstration est le suivant. Des propriétés des espaces d'Orlicz, il résulte que la condition de continuité du théorème 3 se ramène à : pour tout $\alpha > 0$, il existe $\beta > 0$ tel que l'opérateur Ψ défini par

$$\{z_n\} \overset{\Psi}{\rightarrow} \left\{ M_2 \left[\alpha f_n \left(\frac{1}{\beta} M_1^{-1} [|z_n|] \right) \right] \right\}$$

applique l^1 dans l^1. On utilise alors le résultat du théorème 5.a. ★

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. MUSIELAK et W. ORLICZ, *Studia Math.*, 18, 1959, p. 49-65.

(2) YU. I. GRIBANOV, *Izv. Vyss. Ucebn. Zaved. Matematika*, 4, n° 29, 1962, p. 38-48.

(3) W. ORLICZ, *Bull. Int. Acad. Polon. Sc.*, série A, n°s 3-4, 1936, p. 97-107.

(*Faculté des Sciences de Grenoble,*
Service de Mathématiques pures,
Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés hor-symplectiques.*
Note (*) de M. **Constantino M. de Barros**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie les structures qui peuvent être définies comme $GL(r, R) \times Sp(n, R)$-structures (1). Ces structures comprennent en particulier les structures presque symplectiques (2) et presque co-symplectiques [(3), (4)].

1. Notations et terminologie. — Les variétés, les fonctions, les champs, les p-formes, etc. sont de classe C^∞. On note W_{2n+r} une variété de dimension $2n+r$, où $n \geq 1$ et $r \geq 0$. On note $\mathcal{F}(U)$, $\mathfrak{X}(U)$ et $\mathfrak{X}^*(U)$ les ensembles des fonctions à valeurs numériques, des champs de vecteurs et des 1-formes définies sur l'ouvert U. En particulier on écrira

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(W_{2n+r}), \qquad \mathfrak{X} = \mathfrak{X}(W_{2n+r}) \quad \text{et} \quad \mathfrak{X}^* = \mathfrak{X}^*(W_{2n+r}).$$

Par I on désignera la suite $(0, 1, \ldots, r)$. On note

$$\omega_I = \omega^0 \wedge \ldots \wedge \omega^r, \qquad \omega_I^{\hat{j}} = \omega^0 \wedge \omega^1 \wedge \ldots \wedge \hat{\omega}^j \wedge \ldots \wedge \omega^r, \qquad E_I = E_0 \wedge \ldots \wedge E_r,$$

où $\omega^0 = 1 = E_0 \in \mathcal{F}$, $\omega^1, \ldots, \omega^r \in \mathfrak{X}^*$ et $E_1, \ldots, E_r \in \mathfrak{X}$. On désigne par $\mathfrak{X}_S(E_I)$ le r-élément de contact de W_{2n+r} engendré par E_I. On note

$$\mathfrak{X}_A(\omega_I) = \{X \mid X \in \mathfrak{X} \text{ et } i(X)\,\omega^j = 0, \quad j = 0, \ldots, r\}.$$

En particulier pour $r = 0$, $\mathfrak{X}_S(E_I) = \{0\}$ et $\mathfrak{X}_A(\omega_I) = \mathfrak{X}$.

Si $\Omega \in \Lambda^2_{\mathcal{F}}(\mathfrak{X}^*)$, on note $s_\Omega : \mathfrak{X} \to \mathfrak{X}^*$, $s_\Omega(X) = i(X)\,\Omega$, $\mathfrak{X}_A(\Omega) = \mathrm{Ker}(s_\Omega)$,

$$\eta = \omega_I \wedge \frac{\Omega^n}{n!}, \qquad \eta^{\hat{j}} = \omega_I^{\hat{j}} \wedge \frac{\Omega^n}{n!}, \qquad \eta^{-1} = \omega_I \wedge \frac{\Omega^{n-1}}{(n-1)!}.$$

Si $\mathfrak{X}_V$ est un sous-module de $\mathfrak{X}$, on note

$$\mathfrak{X}_V^\perp = \{\omega \mid \omega \in \mathfrak{X}^* \text{ et } i(\mathfrak{X}_V)\,\omega = 0\} \quad \text{et} \quad \mathcal{F}_V = \{f \mid f \in \mathcal{F} \text{ et } df \in \mathfrak{X}_V^\perp\}.$$

2. Structures conjuguées. — Une structure de *presque produit* (S.P.P.) sur W_{2n+r} est définie par la donnée d'une forme vectorielle H de $\mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}$ telle que $H^2 = H$. On note $V = 1_{\mathfrak{X}} - H$, $\mathfrak{X}_H = H(\mathfrak{X})$ et $\mathfrak{X}_V = V(\mathfrak{X})$. On a que $\mathfrak{X} = \mathfrak{X}_V \oplus \mathfrak{X}_H$ et les champs des éléments de contact définis par $\mathfrak{X}_V$ et $\mathfrak{X}_H$ sont de rang constant sur W_{2n+r}. On notera $V^\perp$ et $H^\perp$ les projecteurs correspondant à la décomposition duale $\mathfrak{X}^* = \mathfrak{X}_V^\perp \oplus \mathfrak{X}_H^\perp$.

On dit qu'un couple (E_I, ω_I) est une structure *conjuguée* (S. C.) si $i(E_i)\,\omega^j = \delta_i^j$, $1 \leq i, j \leq r$. Soit (E_I, ω_I) une S. C. Alors $\mathfrak{X}_S(E_I)$ et $\mathfrak{X}_A(\omega_I)$ définissent une S. P. P. et l'on note $\mathfrak{X}_V = \mathfrak{X}_S(E_I)$ et $\mathfrak{X}_H = \mathfrak{X}_A(\omega_I)$.

Théorème 1. — *Soit* (E_I, ω_I) *une S. C. Pour* $k = 0, \ldots, r$ *les propriétés suivantes sont équivalentes :* (P) $i(\mathfrak{X}_V)\,d\omega^k = 0$; (P_1) $d\omega^k \in \Lambda^2_{\mathcal{F}}(\mathfrak{X}_V^\perp)$; (P_2) $i(\mathfrak{X})\,d\omega^k \in \mathfrak{X}_V^\perp$; (P_3) $\theta(E_j)\,\omega^k = 0$ pour $j = 1, \ldots, r$.

On dira qu'une S. C. est *parfaite* si elle vérifie l'axiome (P) pour $k = 0, \ldots, r$. Une S. P. P. $(\mathfrak{X}_V, \mathfrak{X}_H)$ est dite V-*holonome* si $\mathfrak{X}_V$ est inté-

grable et s'il existe un *atlas de repères* de $\mathfrak{X}_H$, c'est-à-dire un ensemble constitué de bases locales $(U, h_1, \ldots, h_{2n})$, où les U sont des ouverts d'un recouvrement de W_{2n+r} et $\{h_1, \ldots, h_{2n}\}$ est base de $\mathfrak{X}_H(U)$, tel que $[\mathfrak{X}_V(U), h_j] \subset \mathfrak{X}_V(U)$, $1 \leq j \leq 2n$ pour toute base de l'atlas de repères.

THÉORÈME 2. — *Soit* (E_I, ω_I) *une S. C. Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

(1) (E_I, ω_I) *est* V-*holonome et parfaite;*

(2) $[E_I, E_j] = 0$, $1 \leq i, j \leq r$ *et il existe un atlas de repères de* $\mathfrak{X}_H$ *constitué de bases locales* $(U, h_1, \ldots, h_{2n})$ *tel que*

$$[E_i, h_j] = 0 \qquad (1 \leq i \leq r;\ 1 \leq j \leq 2n).$$

3. STRUCTURES PRESQUE HOR-SYMPLECTIQUES. — Soit $\Omega \in \Lambda^2_{\mathcal{F}}(\mathfrak{X}^*)$.

THÉORÈME 3. — *Les trois propriétés ci-dessous relatives aux couples* (Ω, ω_I) *et* (Ω, E_I) *définissent des espèces de structures équivalentes :*

(HS 1) $\eta \neq 0$ *et* $\Omega^{n+1} = 0$ *sur* W_{2n+r};

(HS 1_1) $(\mathfrak{X}_\Lambda(\Omega), \mathfrak{X}_\Lambda(\omega_I))$ *est une S. P. P. et* $\dim \mathfrak{X}_\Lambda(\omega_I) = 2n$;

(HS 1_2) *Il existe une S. P. P.* $(\mathfrak{X}_V, \mathfrak{X}_H)$ *telle que*

$$a.\quad \dim \mathfrak{X}_V = r \quad \text{et} \quad \mathfrak{X}_V = \mathfrak{X}_\Lambda(\Omega); \qquad b.\quad \mathfrak{X}_V = \mathfrak{X}_S(E_I).$$

L'équivalence est établie au moyen des formules

$$[i(E_j)\,\pi]\,\eta = (-1)^{j+1}\pi \wedge \eta^{\hat{j}}, \qquad i(X)\,\omega^j = X^j_V, \qquad (\pi \in \mathfrak{X}^*;\ X \in \mathfrak{X};\ 0 \leq j \leq r),$$

où X^j_V *est la j-coordonnée de* VX *dans la base* $\{E_0, \ldots, E_r\}$. *De plus,* (E_I, ω_I) *est une S. C.*

On dit qu'un couple (Ω, H) [*resp.* (Ω, ω_I)] *est une structure* presque hor-symplectique (*S. P. H-S.*) [*conjuguée*] *s'il vérifie l'axiome* $(\text{HS } 1_2)_a$ [(HS 1)]. *En vertu du théorème* 1, *la S. C.* (E_I, ω_I) *sous-jacente à une S. P. H-S. C. est parfaite si, et seulement si*

$$(P_1) \qquad \{i(\mathfrak{X})\,d\omega^j\} \wedge \frac{\Omega^n}{n!} = 0 \qquad (0 \leq j \leq r).$$

LEMME. — *Si la S. C.* (E_I, ω_I) *sous-jacente à* (Ω, ω_I) *est parfaite alors*

$$(3.1) \qquad \{i(\mathfrak{X})\,\Omega\} \wedge d\omega^j \wedge \frac{\Omega^{n-1}}{(n-1)!} = 0 \qquad (0 \leq j \leq r).$$

Soit (Ω, H) une S. P. H-S. La restriction de s_Ω à $\mathfrak{X}_H$ est bijective. Si $f \in \mathcal{F}$, on désigne par $\operatorname{grad} f$ l'élément de $\mathfrak{X}$ tel que $\operatorname{grad} f \in \mathfrak{X}_H$ et $i(\operatorname{grad} f)\,\Omega = -V^{\perp}(df)$. Si $f, g \in \mathcal{F}$, on pose $(f, g) = \Omega(\operatorname{grad} f, \operatorname{grad} g)$.

THÉORÈME 4. — *Soit* (Ω, ω_I) *une S. P. H-S. C. Alors*

$$\{(\operatorname{grad} f)\,g\}\,\eta = df \wedge dg \wedge \eta^{-1}, \qquad (\operatorname{grad} f)\,g = (f, g),$$

$$Xf = \Omega(X, \operatorname{grad} f) + \sum [i(E_j)\,df]\,i(X)\,\omega^j.$$

On dit que $X \in \mathfrak{X}$ *est un* Ω-potentiel *si* $di(X)\,\Omega = 0$. *On note* P *l'espace vectoriel des* Ω-*potentiels. On a* $\operatorname{grad}(\mathcal{F}_V) \subset P$ *et* $\mathfrak{X}_V \subset P$.

THÉORÈME 5. — *Soit* (Ω, ω_I) *une S. P. H-S. C. Alors :* (i) *Soit* $X \in \mathfrak{X}$. *Si* $\theta(X)\Omega = 0$, *alors* $[X, P] = 0$; (ii) *Si* $i(\mathfrak{X}_V)\, d\Omega = 0$, *alors* (E_I, ω_I) *est* V-*holonome et parfaite. De plus* $[E_i, P] = 0$ *et* $[E_i, \operatorname{grad}(\mathcal{F}_V)] = 0$, $1 \leqq i \leqq r$.

4. STRUCTURES HOR-SYMPLECTIQUES. — On dit qu'une S. P. H-S. (Ω, H) sur W_{2n+r} est *hor-symplectique* (S. H-S.) si : (HS 2) $d\Omega = 0$.

THÉORÈME 6. — *Pour qu'une S. P. H-S.* (Ω, H) *soit hor-symplectique il faut et il suffit qu'on ait :*

$(HS\,2)_0$. *Si* $X, Y, Z \in P$, *alors une des formules suivantes est vérifiée :*

$$(J)\quad \sum_{Cyc} X\Omega(Y, Z) = 0; \qquad (J_1)\quad X\Omega(Y, Z) = \Omega(X, [Y, Z]);$$

$$(J_2)\quad \sum_{Cyc} \Omega(X, [Y, Z]) = 0; \qquad (J_3)\quad H[Y, Z] = \operatorname{grad}\Omega(Y, Z).$$

$(HS\,2)_1$. H *est* V-*holonome.*

THÉORÈME 7. — *Soit* (Ω, ω_I) *une S. H-S. C. Alors à cause de* (3.1) *on a*

$$(4.1)\qquad i(X)\,\Omega \wedge d\eta^{-1} = 0 \quad si\ X \in \mathfrak{X}; \qquad \pi \wedge d\eta^{-1} = 0 \quad si\ \pi \in \mathfrak{X}_V^{\perp};$$

$$(4.2)\qquad \{i(HZ)\, d(f, g)\}\,\eta = -d\{(f, g)\, i(Z)\,\Omega \wedge \eta^{-1}\} \quad si\ f, g \in \mathcal{F}_V \ \text{et}\ Z \in P;$$

$$(4.3)\qquad (f, g)\,\eta = d\{f dg \wedge \eta^{-1}\} \quad si\ f \in \mathcal{F} \ \text{et}\ g \in \mathcal{F}_V.$$

5. HOR-ALGÈBRES DE POISSON-CARATHÉODORY. — Une structure de *hor-algèbre de Poisson-Carathéodory* sur W_{2n+r} est définie par la donnée d'une S. P. P. H, d'une loi interne distributive et alternée sur $\mathcal{F}$, notée (,), et d'un atlas $\mathfrak{A}$ de cartes locales de W_{2n+r} vers R^{2n+r} vérifiant les axiomes :

(PC I) (,) est une structure d'anneau de Lie sur $\mathcal{F}_V$;

(PC II) $(f, g.h) = (f, g).h + g.(f, h)$ pour $f, g, h \in \mathcal{F}$;

(PC III) $(\nabla f) \in \mathfrak{X}_H$ pour tout $f \in \mathcal{F}$ et $[\mathfrak{X}_V, \nabla(\mathcal{F}_V)] \subset \mathfrak{X}_V$, où $\nabla f \in \mathfrak{X}$ est défini par $(\nabla f)\, g = (f, g)$;

(PC IV) L'atlas $\mathfrak{A}$ constitué des cartes locales $(U, x^0, \ldots, x^r, y^1, \ldots, y^{2n})$ est : A. *adapté* à $\mathfrak{X}_V$, c'est-à-dire chaque $\{dy^1, \ldots, dy^{2n}\}$ est une base de $\mathfrak{X}_V^{\perp}(U)$; B. $\nabla y^1 \wedge \ldots \wedge \nabla y^{2n} \neq 0$ en chaque point de U.

THÉORÈME 8. — *Les espèces de S. H-S. et de hor-algèbre de Poisson-Carathéodory sont équivalentes.*

Remarque. — Soit $r = 0$. Les axiomes (PC I), (PC II) et B de (PC III) sont équivalents aux axiomes donnés par Carathéodory ([5]).

6. AUTOMORPHISMES INFINITÉSIMAUX. — Soit (Ω, H) une S. P. H-S. On note $\{ , \}$ le produit sur $\mathfrak{X}$ défini par $\{X, Y\} = H[X, Y]$. $\mathfrak{X}_H$ muni de cette accolade est une algèbre de Lie. On note

$$\tilde{L} = \{X \mid X \in \mathfrak{X} \quad \text{et} \quad \theta(X)\,\Omega = 0\},$$

$$L = \{X \mid X \in \tilde{L} \text{ et } \theta(X)\,\omega^k = 0,\ 0 \leqq k \leqq r\}, \qquad H\tilde{L} = \tilde{L} \cap \mathfrak{X}_H, \qquad HP = H \cap P.$$

THÉORÈME 9. — *Soit* (Ω, H) *une S. P. H.-S. telle que* $\mathfrak{X}_V$ *soit intégrable. Soit* $X \in \mathfrak{X}$ (*resp.* $X \in \mathfrak{X}_H$). *Pour que* $X \in \tilde{L}$ $(X \in H\tilde{L})$, *il faut et il suffit*

que pour Y, Z $\in$ P, *l'identité* J *soit vérifiée pour* X, Y, Z. *Pour que* X $\in$ P (X $\in$ HP), *il faut et il suffit que pour* Y, Z $\in$ P *l'identité* J_2 *soit vérifiée pour* X, Y, Z. *Pour que* X $\in \tilde{L}$ (X $\in$ H$\tilde{L}$), *il faut et il suffit qu'on ait*

$$X(f, g) = (Xf, g) + (f, Xg) \quad \textit{pour chaque } f, g \in \mathcal{F}_V.$$

Corollaire. — *Soit* (Ω, ω_1) *une S. H-S. C. Pour que* X $\in$ L [*resp.* X $\in$ HL], *il faut et il suffit que* X *soit une dérivation intérieure de l'algèbre de Lie* $\mathcal{F}_V$ *et* $i(HX)\,d\omega^k + i(VX)\,\omega^k = 0[i(X)\,d\omega^k = 0]$, $0 \leq k \leq r$.

Théorème 10. — *Soit* (Ω, ω_1) *une S. H-S. C. Soit* μ *l'isomorphisme de* $\mathcal{X}_H$ *sur* $\mathcal{X}^*$, $\mu = -s_\Omega$. *Alors* μ *définit, à une constante additive près, un isomorphisme d'algèbre de Lie de* $\mathcal{F}_V$ *sur* $\mathring{HL} = \overset{-1}{\mu}\,d(\mathcal{F}_V)$.

Théorème 11. — *Sur une variété hor-symplectique conjuguée et compacte,* $n > 1$, *si* $\theta(X)\,\Omega = f\Omega$, *alors* $\theta(X)\,\Omega = 0$.

7. Réductivité de sous-algèbres de HL. — Le théorème ci-dessous unifie, étend et précise ceux donnés par Lichnerowicz ([4]). Supposons que la variété hor-symplectique conjuguée soit compacte. En vertu de (4.2), le produit scalaire A sur $\mathring{HL}$ défini par

$$A(X, Y) = \int_{W_{2n+r}} f g \eta, \qquad \mu(X) = df \qquad \text{et} \qquad \mu(Y) = dg,$$

vérifie l'identité

$$A(\{Z, X\}, Y) + A(X, \{Z, Y\}) = 0, \qquad X, Y, Z \in \mathring{HL},$$

Théorème 12. — *Soit* W_{2n+r} *une variété hor-symplectique conjuguée et compacte. Soit* K *une sous-algèbre de Lie de dimension finie de* HL. *Soit* $\mathring{HK} = \mathring{HK} \cap$ HL, *où* HK *est l'algèbre horizontale associée à* K. *Alors* ad (HK) *opérant sur l'idéal* $\mathring{KL}$ *définit une représentation complètement réductible. En particulier l'idéal* $\mathring{HK}$ *est une algèbre réductive.*

(*) Séance du 15 juillet 1964.

([1]) Où encore les structures infinitésimales régulières d'ordre 1 définies par GL (*r*, R) × Sp (*n*, *r*), où GL (0, R) = identité et Sp (*n*, R) est le groupe symplectique réel à 2*n* variables; C. Ehresmann, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 589.

([2]) C. Ehresmann, *Coll. Int. du C. N. R. S.*, vol. 12 : *Topologie algébrique*, 1947, p. 3-15 et *Proc. Int. Congress Math.*, Havard, 2, 1950, p. 412-419.

([3]) P. Libermann, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1114 et *Coll. de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, C. B. R. M., 1958, p. 37-59.

([4]) A. Lichnerowicz, *Red. Mat. et Appl.*, 5e série, 22, 1963, p. 197-244.

([5]) C. Caratheodory, *Variationsrechnung*, Teubner, Leipzig, 1935, Kap. 9.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Transformation relative aux solutions des équations du mouvement d'un fluide.* Note (*) de M. **Ratip Berker**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. *Fluide visqueux classique.* — Nous supposons que le fluide est incompressible, et qu'aucune force extérieure n'agit sur lui. Le mouvement du fluide satisfait à l'équation de Navier-Stokes et à l'équation de continuité qui s'écrivent

$$\vec{\gamma} + \frac{1}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p - \nu\,\nabla^2\vec{v} = 0, \tag{1}$$

$$\mathrm{div}\,\vec{v} = 0. \tag{2}$$

En éliminant p de l'équation (1), on obtient l'équation de compatibilité

$$\mathrm{rot}\,\vec{\gamma} - \nu\,\nabla^2(\mathrm{rot}\,\vec{v}) = 0. \tag{3}$$

Soit $Ox_1x_2x_3$ un système d'axes que nous supposerons d'abord fixe; considérons un mouvement du fluide défini par une solution $\vec{v}(x_i, t)$, $p(x_i, t)$, que nous appellerons solution primitive, des équations (1) et (2). Imprimons maintenant au système entier, c'est-à-dire aux axes $Ox_1x_2x_3$ et au fluide, un mouvement quelconque de corps solide par rapport à un système d'axes fixe $\overline{O}X_1X_2X_3$. Dans le nouveau mouvement du fluide, la vitesse relative par rapport aux axes $Ox_1x_2x_3$ est la vitesse $\vec{v}(x_i, t)$ de la solution primitive, et la vitesse absolue $\vec{v}_1(X_i, t)$ est donnée par la relation

$$\vec{v}_1(X_i, t) = \vec{v}(x_i, t) + \vec{v}_0(t) + \vec{\Omega}(t) \wedge \vec{r}, \tag{4}$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position par rapport à l'origine O du point de coordonnées X_i; $\vec{v}_0(t)$ est la vitesse du point O, et $\vec{\Omega}(t)$ la rotation instantanée du trièdre $Ox_1x_2x_3$ (¹). Le champ $\vec{v}_1$ ne convient pas toujours au mouvement d'un fluide visqueux incompressible. On peut montrer que la condition nécessaire et suffisante pour qu'il convienne est que le champ $\vec{v}$, qui est par hypothèse solution des équations (2) et (3), satisfasse en outre à l'équation

$$\vec{\Omega}.\nabla\vec{v} = \vec{\Omega}', \tag{5}$$

où $\vec{\Omega}'$ désigne le vecteur $d\vec{\Omega}/dt$. Si le champ $\vec{v}_1$ convient, il est possible de lui associer un champ de pressions p_1 tel que les champs $\vec{v}_1(X_i, t)$ et $p_1(X_i, t)$ constituent une solution des équations (1) et (2), solution que nous appellerons solution dérivée.

On se trouve avoir obtenu de la sorte une transformation qui permet de déduire de toute solution $\vec{v}$, p (solution primitive) des équations (1) et (2)

satisfaisant à l'équation (5) une famille de solutions $\vec{v}_1$, p_1 (solutions dérivées) contenant six fonctions scalaires arbitraires du temps t, à savoir les six fonctions qui définissent le mouvement des axes $Ox_1x_2x_3$.

1° Considérons d'abord le cas particulier où $\vec{\Omega} = \vec{a}_0$, $\vec{a}_0$ désignant un vecteur constant. Choisissons les axes Ox_3 et OX_3 parallèles à $\vec{a}_0$. Dans ce cas l'équation (5) exige seulement que le champ $\vec{v}$ soit de la forme $\vec{v} = \vec{v}(x_1, x_2, t)$; autrement dit, quand $\vec{\Omega} = \vec{a}_0$, la transformation s'applique à toute solution des équations (1) et (2) qui appartient à la famille des mouvements pseudo-plans de deuxième espèce [2], laquelle contient comme cas particulier la famille des mouvements plans. Le champ des vitesses $\vec{v}$ peut alors se mettre sous la forme suivante où ψ et h désignent deux fonctions de x_1, x_2 et t, et où $\vec{i}_3$ est le vecteur unitaire de l'axe Ox_3 :

$$\vec{v} = \operatorname{grad}\psi \wedge \vec{i}_3 + h\vec{i}_3. \tag{6}$$

2° Considérons maintenant le cas général où le mouvement du système $Ox_1x_2x_3$ est quelconque. Soit $O\xi_1\xi_2\xi_3$ un système d'axes ayant pour origine O, et tel que l'axe $O\xi_3$ soit à chaque instant parallèle à $\vec{\Omega}$. On peut montrer que les champs $\vec{v}$ qui satisfont aux équations (2) et (5) sont de la forme suivante :

$$\vec{v} = \frac{\vec{\Omega}.\vec{r}}{\Omega^2}\vec{\Omega}' + \frac{1}{2}\,\frac{\vec{\Omega}.\vec{\Omega}'}{\Omega^4}\left[\vec{\Omega} \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r})\right] + \operatorname{grad}\psi \wedge \vec{\Omega} + h\vec{\Omega}, \tag{7}$$

où ψ et h sont deux fonctions de ξ_1, ξ_2 et t. Les trois derniers termes de la relation (7) représentent, à chaque instant, le champ des vitesses d'un mouvement pseudo-plan de deuxième espèce.

On peut obtenir l'expression de la pression $p_1(X_i, t)$ de la solution dérivée à l'aide de la fonction ψ qui figure dans (7); on trouve que p_1 est donné par la relation [3]

$$\frac{1}{\rho}p_1(X_i, t) = \frac{1}{\rho}p(x_i, t) - \vec{\gamma}_0.\vec{r} + \frac{1}{2}(\vec{\Omega} \wedge \vec{r})^2 - \frac{\vec{\Omega}.\vec{r}}{\Omega^2}\left[(\vec{\Omega} \wedge \vec{\Omega}').\vec{r}\right] - 2\Omega^2\psi, \tag{8}$$

où $\vec{\gamma}_0 = \vec{\gamma}_0(t)$ désigne l'accélération du point O.

Finalement on peut énoncer la proposition A suivante : *si les champs* $\vec{v}(x_i, t)$ *et* $p(x_i, t)$ *constituent une solution des équations* (1) *et* (2) (*solution primitive*), *et si le champ* $\vec{v}$ *satisfait à l'équation* (5), *c'est-à-dire s'il est de la forme* (7), *les champs* $\vec{v}_1(X_i, t)$ *et* $p_1(X_i, t)$ *donnés par les relations* (4) *et* (8) *constituent une solution des équations* (1) *et* (2) (*solution dérivée*) [4]. La transformation ainsi obtenue permet de découvrir de nombreuses solutions nouvelles; elle permet, en outre, de grouper plusieurs familles de solutions connues qui semblaient, à première vue, n'avoir aucun lien entre elles et qui se trouvent

être les transformées d'une même solution. Récemment la transformation a été utilisée par Vo-Khac Khoan ([5]) pour l'obtention de solutions pseudo-aléatoires des équations (1) et (2).

2. *Application de la transformation au mouvement d'un solide au sein d'un fluide.* — Considérons le mouvement d'un fluide visqueux incompressible au sein duquel se meut un solide S; ce mouvement, que nous désignerons par M, est défini par une solution $\vec{v}(x_i, t)$, $p(x_i, t)$ des équations (1) et (2). Nous supposons que le mouvement M est tel que la transformation ci-dessus lui soit applicable, autrement dit nous supposons que le champ $\vec{v}$ satisfait à l'équation (5). Appliquons la transformation au mouvement M, c'est-à-dire imprimons à tout le système (axes $Ox_1x_2x_3$, fluide et solide S) un mouvement T quelconque de corps solide; nous obtenons pour le fluide un mouvement M_1 défini par la solution dérivée $\vec{v}_1(X_i, t)$, $p_1(X_i, t)$. D'après ce qui précède, quand on passe du mouvement M au mouvement M_1, le mouvement du solide S par rapport aux axes $Ox_1x_2x_3$ ne doit pas être modifié. En utilisant, d'une part l'expression de la contrainte exercée par un fluide sur la paroi d'un solide mobile au sein de ce fluide ([6]), et d'autre part, la relation (8), on peut établir la proposition B suivante : *le solide* S *effectue dans les deux mouvements* M *et* M_1 *du fluide le même mouvement par rapport aux axes* $Ox_1x_2x_3$, *à condition qu'il soit homogène, que sa densité* ρ_1 *soit égale à celle* ρ *du fluide, et que les forces extérieures agissant sur* S *et autres que celles appliquées par le fluide soient soumises au mouvement* T *imprimé aux axes* $Ox_1x_2x_3$.

Supposons que le fluide soit parfait et incompressible, que le mouvement M du fluide soit un mouvement plan s'effectuant parallèlement au plan Ox_1x_2, et que le mouvement T imprimé aux axes $Ox_1x_2x_3$ soit une rotation uniforme autour de l'axe Ox_3 supposé fixe; on obtient alors un cas particulier de la proposition B, cas particulier qui a été établi par G. I. Taylor ([7]), et qui est confirmé par une expérience de cet auteur ([8]). W. R. Dean a étendu ([9]) le théorème de Taylor au cas d'un fluide visqueux incompressible, en faisant toujours sur les mouvements M et T les hypothèses H mentionnées ci-dessus. La proposition B étend le théorème de Taylor au cas où le fluide est visqueux et incompressible, et où le mouvement M est soumis à la seule restriction de satisfaire à l'équation (5). On obtient deux cas nouveaux, en dehors de celui considéré par G. I. Taylor. Dans le premier de ces deux cas le champ des vitesses absolues du mouvement M, et dans le second son champ des vitesses relatives par rapport aux axes $O\xi_1\xi_2\xi_3$ sont ceux de mouvements pseudo-plans de deuxième espèce; le solide S est dans les deux cas un cylindre dont les génératrices restent parallèles à l'axe Ox_3 dans le premier cas et à l'axe $O\xi_3$ dans le second.

3. *Milieu continu quelconque.* — Les considérations du paragraphe 1 peuvent se généraliser : on peut montrer que la proposition A est vraie pour

tout milieu continu incompressible; il est donc possible de déduire de toute solution des équations du mouvement d'un tel milieu, à condition que cette solution satisfasse à l'équation (5), une famille de solutions nouvelles contenant six fonctions arbitraires du temps.

La proposition B peut également se généraliser. En faisant sur les mouvements M et T les hypothèses H, W. Noll, d'une part J. G. Oldroyd et R. H. Thomas d'autre part ont montré (10) que la proposition B était vraie pour tout milieu continu incompressible. On peut établir, en procédant comme au paragraphe 2, que la proposition B est encore vraie pour tout milieu continu incompressible quand on suppose seulement que le mouvement M satisfait à l'équation (5), c'est-à-dire qu'on se trouve dans l'un des deux cas mentionnés à la fin du paragraphe 2.

(*) Séance du 20 mai 1964.

(1) Les mouvements $\vec{v}$ et $\vec{v}_1$ sont des mouvements « équivalents »; *cf.* W. NOLL et C. TRUESDELL, *The nonlinear Field Theories of Mechanics*, à paraître dans le *Handbuch der Physik*, Bd. III/3, § 17; A. C. ERINGEN, *Nonlinear Theory of Continuous Media*, New York, 1962, p. 91.

(2) C. TRUESDELL et R. TOUPIN, *The Classical Field Theories* (*Handbuch der Physik*, Bd. III/1, p. 226-793, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960), p. 329; R. BERKER, *Intégration des équations du mouvement d'un fluide visqueux incompressible* (*Handbuch der Physik*, Bd. VIII/2, p. 1-384, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963), p. 89 et 163.

(3) On suppose que la fonction ψ est uniforme.

(4) Le principe de cette transformation et la relation (5) sont donnés dans R. BERKER, *Sur quelques cas d'intégration des équations du mouvement d'un fluide visqueux incompressible*, Paris, Lille, 1936, p. 39-55; *cf.* aussi l'article de R. Berker cité dans la note (2), p. 176-186. Par contre, les relations (7) et (8) ne figurent pas dans les deux textes qui viennent d'être cités.

(5) VO-KHAC KHOAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4822.

(6) R. BERKER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5144, équation (7).

(7) G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, A, 93, 1917, p. 99-113 [p. 102-105].

(8) *Cf.* l'article cité dans la Note précédente et G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, A, 100, 1921, p. 114-121; H. B. SQUIRE, *Rotating Fluids*, dans *Surveys in Mechanics*, edited by G. K. Batchelor and R. M. Davies, Cambridge, 1956, p. 139-161.

(9) W. R. DEAN, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 7, 1954, p. 257-262.

(10) W. NOLL, *Quart. Appl. Math.*, 15, 1957, p. 317-319; J. G. OLDROYD et R. H. THOMAS, *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 9, 1956, p. 136-139; *cf.* l'Ouvrage de C. Truesdell et R. Toupin cité dans la note (2), p. 550. M. K. Jain avait traité (*Z. angew. Math. Mech.*, 35, 1955, p. 379-381) le cas d'un fluide de Stokes incompressible à équation constitutive quadratique.

(*Institut de Mécanique des Fluides,*
5, boulevard Paul-Painlevé, Lille.)

ACOUSTIQUE. — *Vitesse et absorption des ultrasons dans le propane-diol-1.2.* Note (*) de M. **Jean Van de Walle** et Mme **Claude Moriamez**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les mesures de vitesse et d'absorption des ultrasons, effectuées dans la bande de fréquence 0,25-12 MHz, entre les températures — 40 et + 25°C, ont permis de calculer, pour le propane-diol-1.2, les temps de relaxation τ_v et τ_p et de les comparer au temps de relaxation diélectrique.

Faisant suite à l'étude des caractéristiques ultrasonores des liquides associés par liaisons hydrogène, la vitesse et le coefficient d'absorption d'ondes ultrasonores longitudinales ont été déterminés dans l'intervalle de fréquence 0,25-12 MHz, entre les températures — 40 et + 25°C, pour le propane-diol-1.2. Nous avions en effet, mesuré auparavant la permittivité complexe de ce même produit, dans le même intervalle de température, et nous en avions déduit les variations du temps de relaxation diélectrique (1).

Du point de vue ultrasonore le propane-diol-1.2 a déjà été étudié par ailleurs (2), mais nous ne pouvons nous référer qu'aux données se rapportant à la température — 37,8°C (3); c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'effectuer cette étude à d'autres températures.

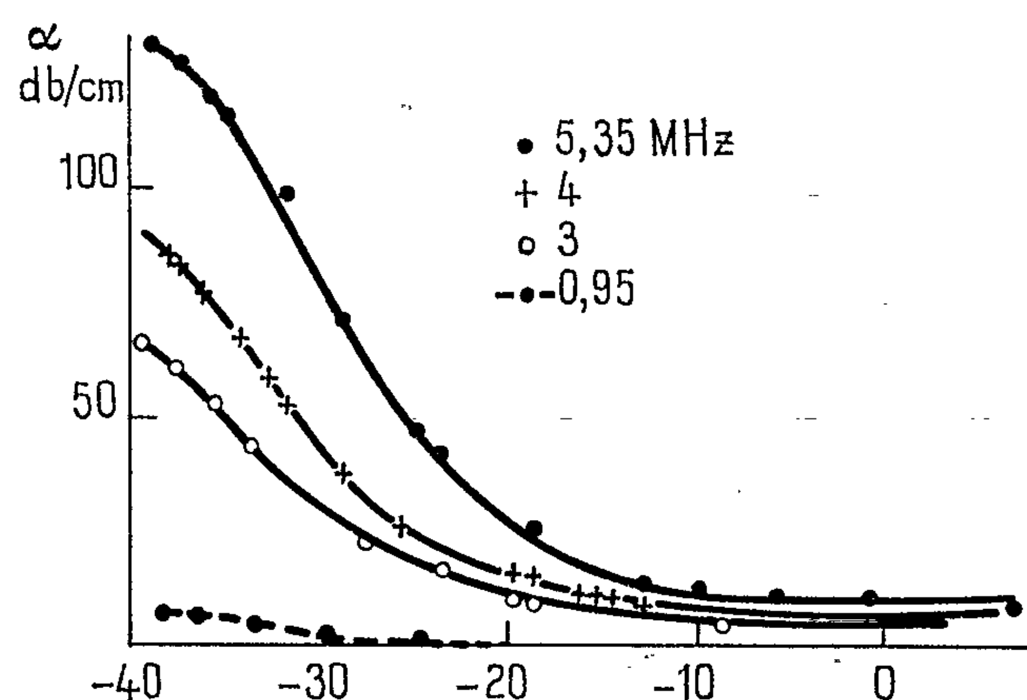


Fig. 1. — Coefficient d'atténuation, en fonction de la température.

Le produit, provenant des Établissements Rhône-Poulenc, a été distillé sous pression réduite avant l'emploi. Nous utilisons toujours la même méthode de mesure, basée sur la technique des impulsions [(1), (3)]. Comme le produit est fortement absorbant (sauf aux basses fréquences), le signal fourni par l'émetteur ne traverse qu'une faible quantité de liquide et doit être retardé (par une tige de quartz fondu) avant de venir exciter le récepteur.

RÉSULTATS. — A. *Phénomènes de dispersion.* — On peut voir sur les figures 1, 2 et 3 les courbes représentant en fonction de la température les variations de la vitesse V et du coefficient d'absorption α de l'onde ultrasonore.

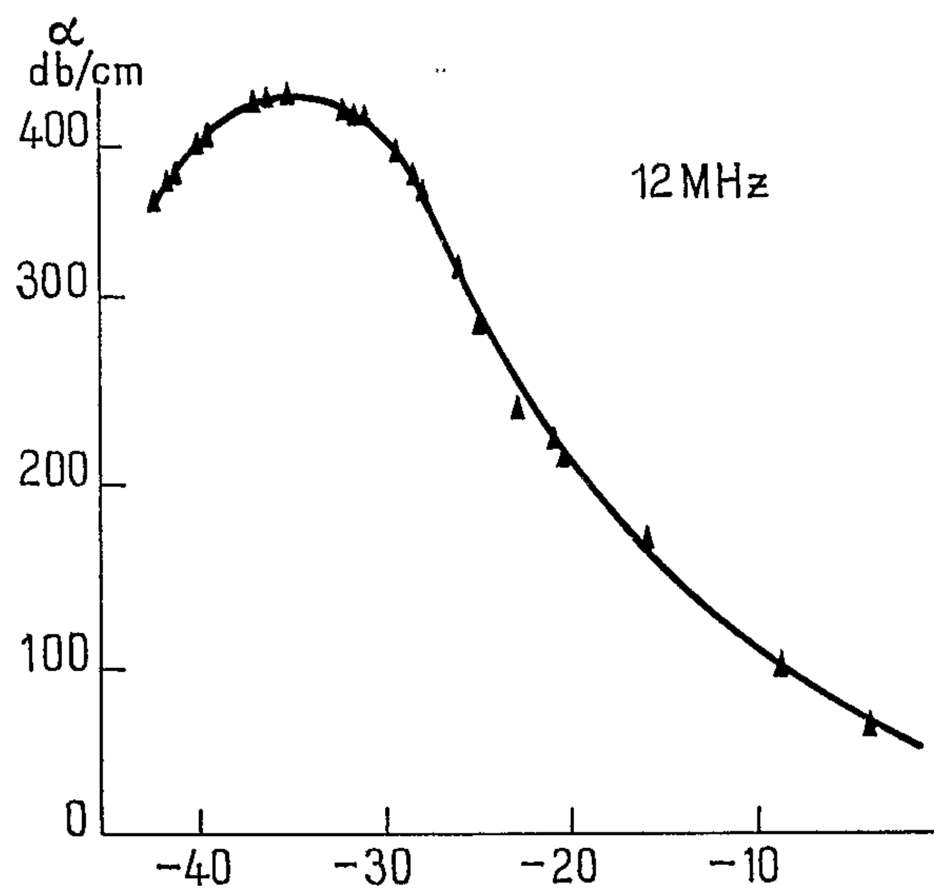


Fig. 2. — Coefficient d'atténuation, en fonction de la température.

On peut en déduire, pour toutes les fréquences, la valeur du module longitudinal complexe $M^* = M' + jM''$.

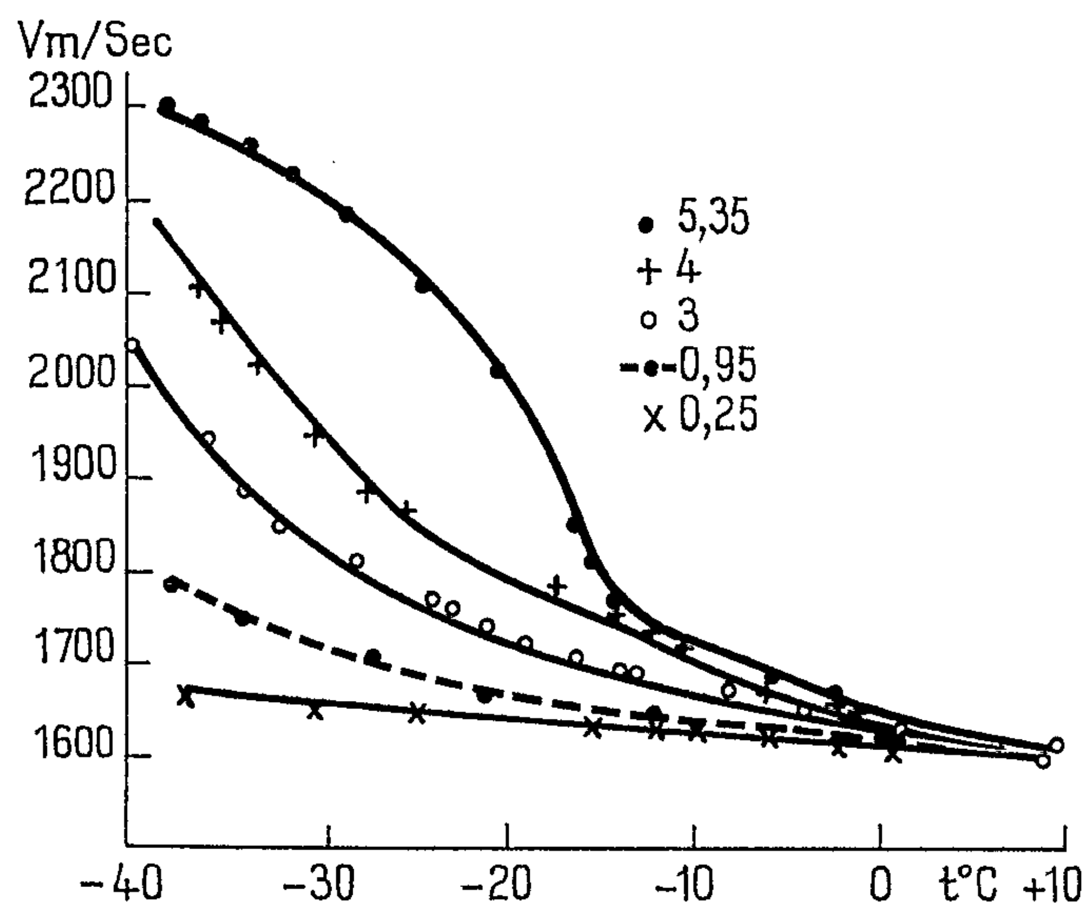


Fig. 3. — Vitesse de propagation, en fonction de la température.

Avec

$$M' = \rho V^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha\lambda}{2\pi}\right)^2\right]\left[1 + \left(\frac{\alpha\lambda}{2\pi}\right)^2\right]^{-2}$$

et

$$M'' = 2\rho V^2 \frac{\alpha\lambda}{2\pi}\left[1 + \left(\frac{\alpha\lambda}{2\pi}\right)^2\right]^{-2},$$

ρ étant la densité du liquide et λ la longueur d'onde ultrasonore dans le liquide, à la fréquence considérée.

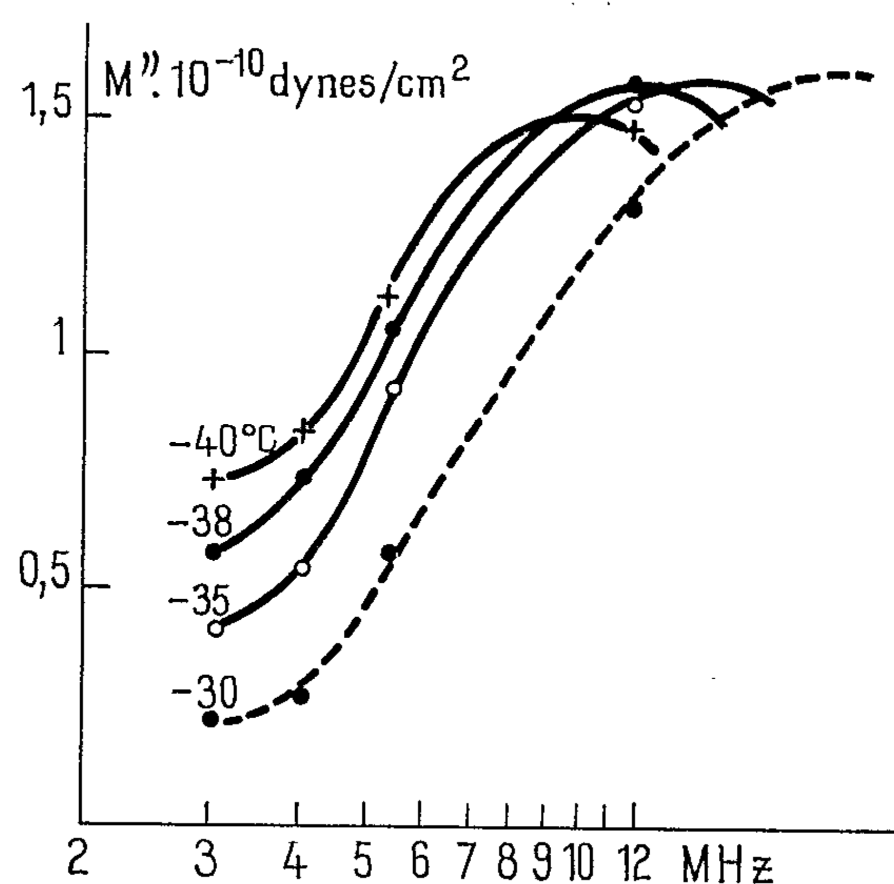


Fig. 4. — Partie imaginaire du module longitudinal, en fonction de la fréquence.

La figure 4 montre, en fonction de la fréquence et pour plusieurs températures, les variations de la partie imaginaire du module longitudinal.

En supposant, comme Meister ([6]), que le temps de relaxation à volume constant τ_v est sensiblement égal au temps de relaxation de cisaillement τ_s (la propagation des ondes longitudinales dans un liquide s'effectuant par

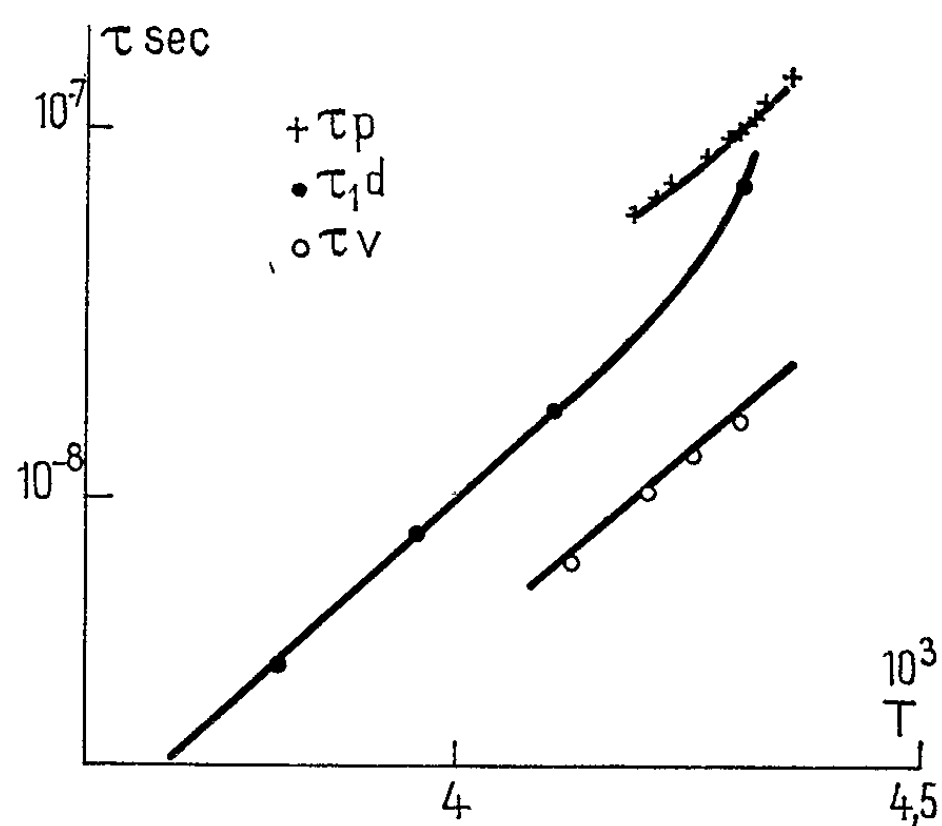


Fig. 5. — Temps de relaxation ultrasonore et diélectrique, en fonction de l'inverse de la température absolue.

l'intermédiaire des deux processus correspondants) on peut obtenir, à partir de la fréquence f_m rendant M'' maximal, la valeur commune de ces deux temps de relaxation. La représentation de log τ_V en fonction de l'inverse de la température absolue (qui est linéaire) nous permet d'obtenir l'énergie d'activation, déterminée par la pente de cette droite (*fig.* 5). On trouve $E = 10{,}2$ kcal/mole; $E_{\text{diélectrique}}$ était de 11,6 kcal/mole.

B. *Temps de relaxation à pression constante.* — C'est le paramètre dont la valeur absolue doit, d'après Herzfeld-Litovitz ([3]), être théoriquement la plus voisine de celle du temps de relaxation diélectrique.

Pour déterminer ce paramètre, τ_p, nous utilisons la formule approchée suivante :

$$\frac{\alpha'}{f^2} = \frac{2\pi^2}{3}\frac{\tau_p}{V},$$

α' étant la différence entre l'absorption mesurée aux basses fréquences (en dehors de la région de dispersion) et l'absorption dite « classique » donnée par la formule

$$\alpha_{\text{classique}} = \frac{8\pi^2\eta f^2}{3\rho V^3},$$

avec η, coefficient de viscosité.

Nous avons mesuré α à la fréquence de 250 kHz et utilisé pour le calcul de $\alpha_{\text{classique}}$ les mesures de viscosité effectuées antérieurement ([1]). Sur la figure 5 nous avons porté, en fonction de l'inverse de la température absolue, log τ_p et log τ_{1d}, τ_{1d} étant le temps de relaxation correspondant au premier domaine de dispersion diélectrique (en partant de l'hypothèse selon laquelle la permittivité mesurée résulte de la composition de la permittivité de plusieurs domaines distincts).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) Mme Cl. Moriamez, *Thèse Doct.*, Lille, 1960.
([2]) R. Meister, *Ph. D. Dissert.*, Cath. Univ. Amer., Wash. D. C., 1957.
([3]) K. F. Herzfeld et T. A. Litovitz, *Absorption and dispersion of ultrasonic waves* Acad. Press, New York et Londres, 1959.
([4]) Mme Cl. Moriamez, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 298-302.
([5]) Mme Cl. Moriamez et J. Van de Walle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4517.
([6]) R. Meister et coll., *J. Appl. Phys.*, U. S. A., 31, 1960, p. 854-870.

(*Laboratoire de Physique électronique de la Faculté des Sciences d'Orsay* et *Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

MAGNÉTISME. — *Les lois d'aimantation des ions terres rares dans les grenats.* Note (*) de MM. **Maurice Guillot** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

Détermination expérimentale des lois d'aimantation des ions Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+} dans les gallates de terres rares à structure grenat. Mise en évidence du blocage du moment; calcul de l'aimantation à saturation absolue et de la variation thermique de l'aimantation spontanée du ferrite.

L'expérience montre que le moment à saturation absolue des ferrites de terres rares $5Fe_2O_3.3M_2O_3$ [1] est bien inférieur au moment théorique $(6M-10)$ μ_B, (μ_B, magnéton de Bohr), calculé en prenant pour moment de l'ion terre rare celui M_0 de l'ion libre. Cette différence est due au blocage du moment de cet ion dans le champ cristallin des ions oxygène proches voisins. Les travaux théoriques sur cette question [[2], [3], [4]] sont en général effectués dans l'approximation des champs magnétiques faibles. Les ions terres rares étant soumis dans les ferrites à des interactions d'échange correspondant à des champs moléculaires de l'ordre de 100 à 200 000 Oe, il était donc intéressant de connaître les lois d'aimantation spécifiques des ions terres rares aux basses températures et sous champs magnétiques intenses. L'étude expérimentale des gallates de terres rares, $5Ga_2O_3.3M_2O_3$, permet cette détermination; l'ion terre rare est le seul ion magnétique, il possède le même environnement cristallin que dans les ferrites, les interactions d'échange entre ions terres rares sont très faibles [5] et les températures d'ordre antiferromagnétique sont au-dessous de 2,6°K [6].

TABLEAU I.

		Gd.	Tb.	Dy.	Ho.	Er.	Yb.
M'_0 (μ_B)		6,8	7,92	6,8	6,8	5,1	1,7
		± 0,2	± 0,25	± 0,2	± 0,2	± 0,1	±0,04
Ferrite.	Moment Calculé	30,8	37,52	30,8	30,8	20,6	0,2
		± 1,2	± 1,5	± 1,2	± 1,2	± 0,6	±0,24
	Moment expérimental	30,3	31,4	32,5	27,5	23,1	0
		± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,3	±0,3

L'aimantation M des gallates de gadolinium, de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium et d'ytterbium a été mesurée sous champs magnétiques pulsés H, jusqu'à 180 000 Oe, et à des températures T respectivement de 2,6, 4,2 et 20,4°K. Les spécifications expérimentales ont été indiquées dans une Note précédente [7]; la précision des mesures est ± 2,5 %. Les variations en coordonnées réduites (M/M_0, H/T) ainsi

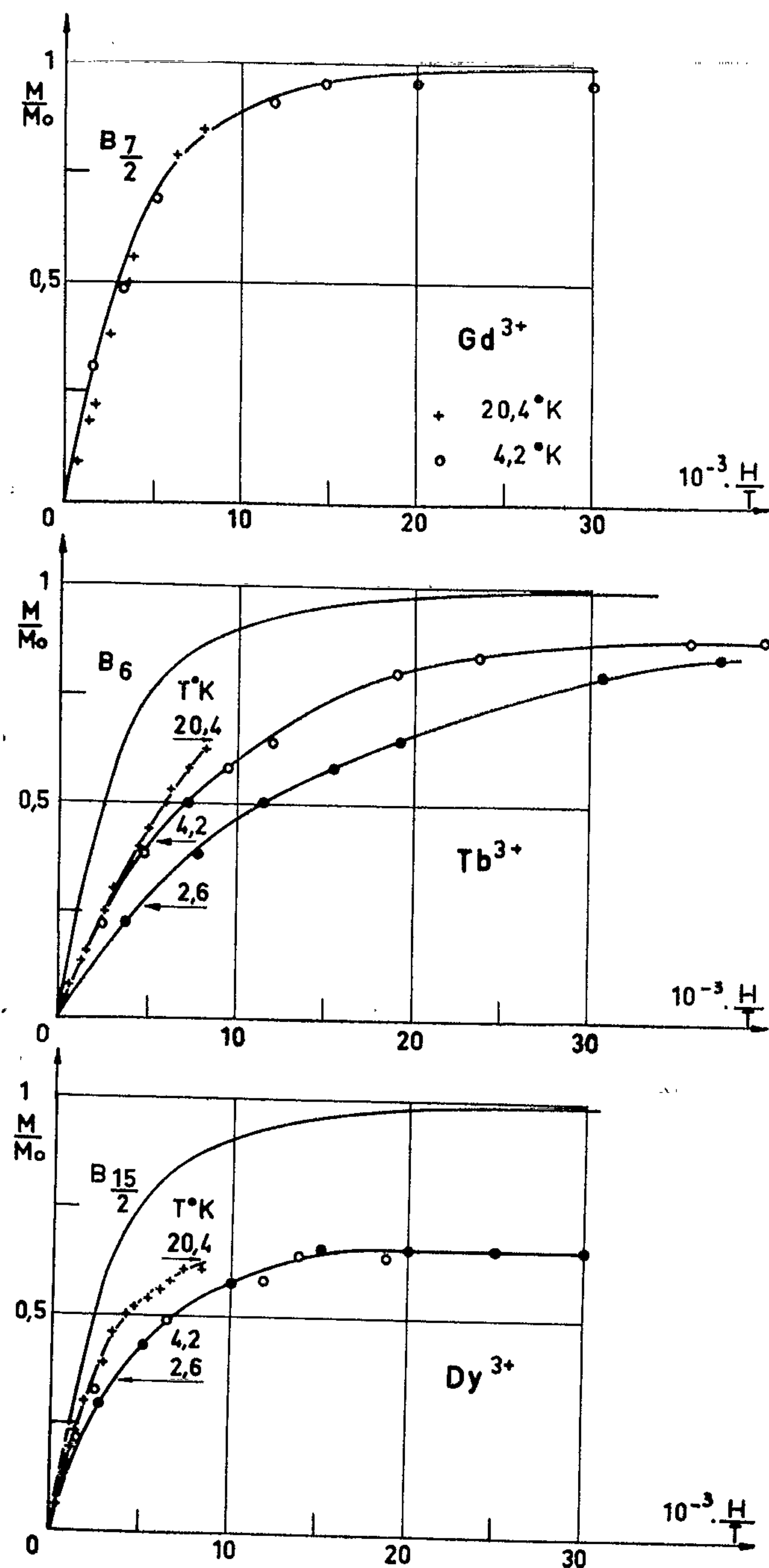


Fig. 1.

que les fonctions de Brillouin (B_j, H/T), relatives à l'ion libre, sont tracées sur la figure 1; les champs d'échange entre ions terres rares, au maximum de l'ordre de 12 000 Oe, ont été négligés devant les champs appliqués.

Le blocage du moment est mis en évidence par le fait que les lois d'aimantation des ions, autres que Gd^{3+}, diffèrent de la loi de Brillouin de l'ion

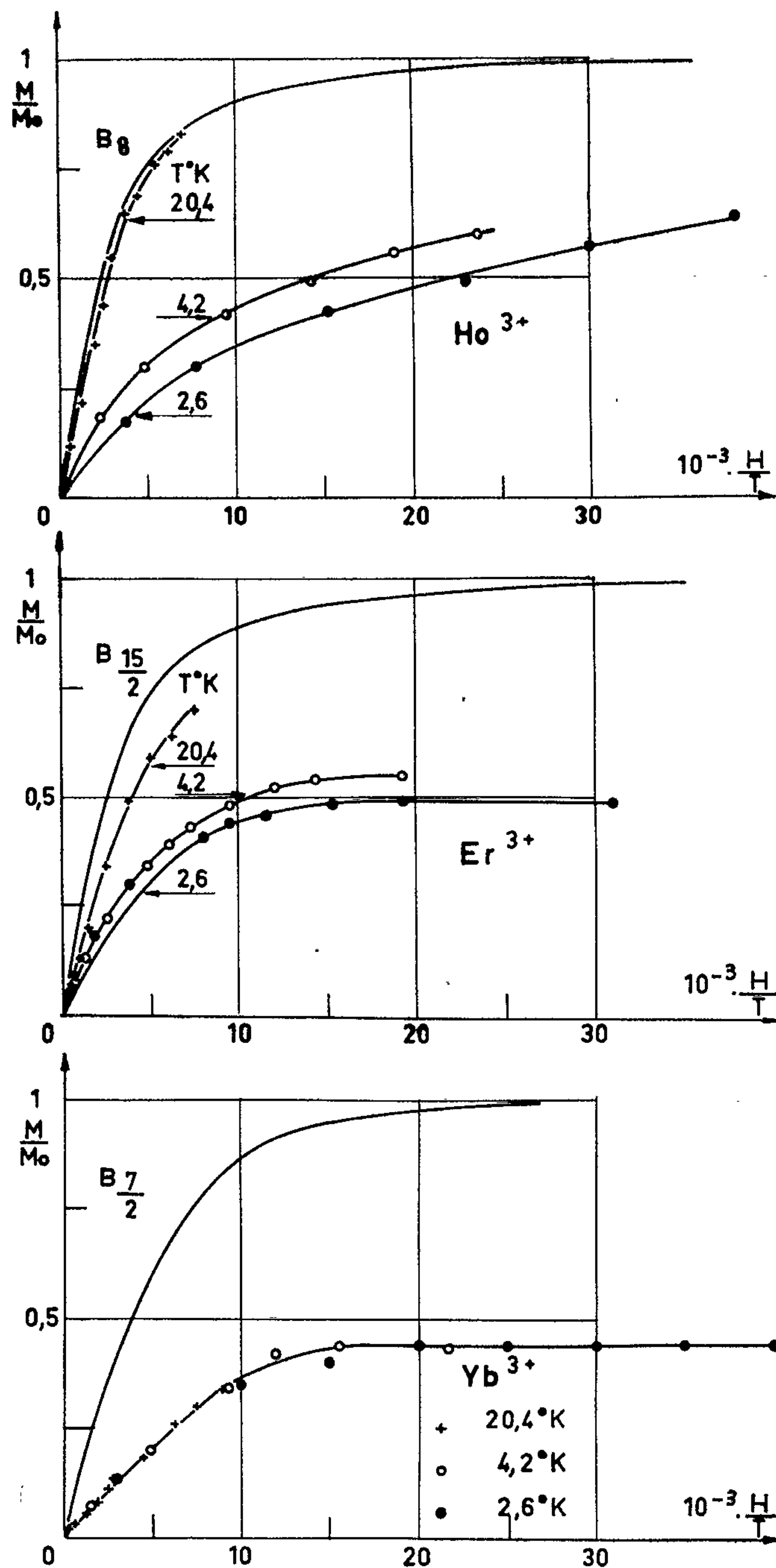


Fig. 1 (*suite*).

libre et dépendent de la température (sauf pour Yb^{3+}). On déduit le moment à saturation absolue, M'_0, de l'ion terre rare dans le gallate (tableau I) et en admettant qu'il soit le même dans le ferrite, on calcule le moment à saturation absolue du ferrite correspondant. A la précision des expériences, les ordres de grandeur sont acceptables.

Connaissant ces lois d'aimantation et les valeurs des coefficients de champ moléculaire n ([1]) entre l'ensemble des ions fer et les ions terres rares, on peut calculer les variations thermiques de l'aimantation spontanée σ_s de ces différents ferrites. Nous donnons à titre d'exemple les résultats relatifs au ferrite d'ytterbium. Le coefficient n est déterminé en ajustant à une certaine température le modèle ferrimagnétique aux résultats expérimentaux; des valeurs des aimantations spontanées du ferrite d'yttrium et du ferrite d'ytterbium ([1]) à 123°K, on déduit qu'à

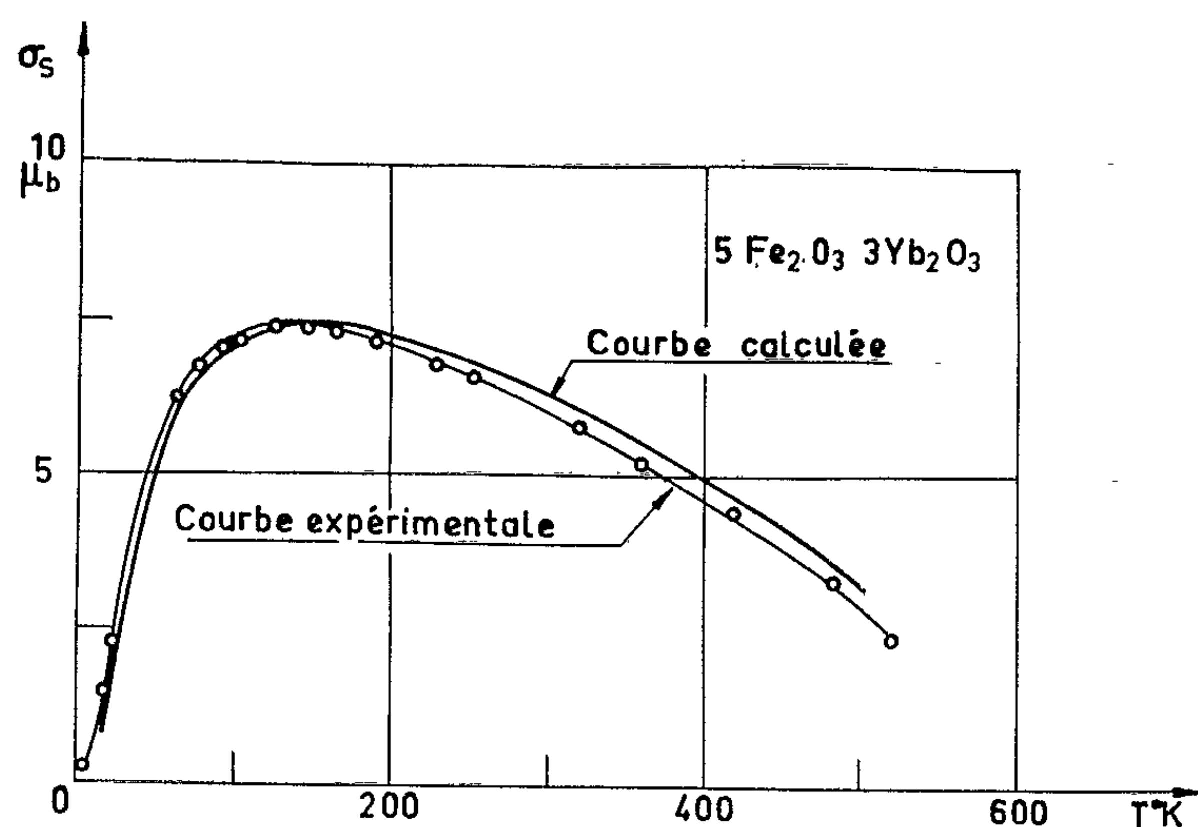


Fig. 2.

cette température le moment d'un ion ytterbium est de 0,27 μ_B; des résultats de la figure 1, on remarque que H/T doit être égal à 1550; il en résulte que le champ moléculaire des ions fer sur l'ion terre rare doit être de 191 000 Oe, et que par suite n, rapporté aux 16 ions magnétiques dans la formule, est égal à 3,8. Cette valeur est d'un bon ordre de grandeur avec celle déterminée sur les autres ferrites ([1]). A une température différente, l'aimantation de l'ion ytterbium est celle prise dans le champ 3,8 M_{Fe}; la variation (σ_s, T) calculée (*fig.* 2) est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) R. PAUTHENET, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 424.
([2]) Y. AYANT et J. THOMAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 387.
([3]) J. THOMAS, *Thèse*, Grenoble, 1962.
([4]) R. L. WHITE et J.-P. ANDELIN, *Phys. Rev.*, 115, 1960, p. 1435.
([5]) M. BALL, G. GARTON, M. J. M. LEASK et W. P. WOLF, *Proc. VIIth Int. Conf. Low Temperature Physics*, Toronto, 1960.
([6]) M. BALL, W. P. WOLF et A. F. G. WYATT, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 937.
([7]) M. GUILLOT et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3242.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Un multiplicateur analogique à effet Hall.* Note (*) de MM. **Paul Claudin** et **Claude Fric**, présentée par M. Louis de Broglie.

Description d'un multiplicateur électronique à large bande entièrement à transistor et réalisé sur le principe de l'effet Hall. La précision est étudiée en fonction de la fréquence.

1. Divers aspects de la multiplication par effet Hall. — Sur une mince plaquette semi-conductrice rectangulaire, soumise à une induction normale B et traversée longitudinalement par un courant I_c il apparaît transversalement une tension

$$V_H = K_H I_c B,$$

d'où la possibilité théorique d'effectuer des multiplications. En fait, il existe un certain nombre de termes correctifs qui viennent perturber V_H [1] :

a. En l'absence de champ, il apparaît une tension entre les bornes de Hall, fonction de I_c et due principalement au désalignement des électrodes de sortie et à la non-uniformité de la densité de courant;

b. La f. é. m. induite dans la boucle constituant le circuit de sortie $A_1 (dB/dt)$;

c. Terme en $A_2 B (dB/dt)$, produit du courant créé par la f. é. m. induite côté commande, avec le champ lui-même.

d. Terme en $A_3 I_c^2$ dû au produit du courant de commande par l'induction magnétique qu'il produit.

e. Indépendamment de ces termes correctifs, notons la difficulté de créer une induction constante en fonction de la fréquence, au niveau de la sonde.

Toutes ces difficultés ont conduit dans les réalisations antérieures [(2) à (4)] à choisir d'une part une faible bande passante et d'autre part de n'accéder à une bonne précision que par l'utilisation de délicats systèmes de compensations.

2. Principe du multiplicateur a onde porteuse (*fig.* 1). — Soit à réaliser le produit $P = f_1(t) f_2(t)$; $f_1(t)$ et $f_2(t)$ étant des signaux radioélectriques dont les spectres de fréquence s'étendent de 0 à $\omega_1/2\pi$ et de 0 à $\omega_2/2\pi$.

Dans un premier temps, nous multiplions $f_1(t)$ et $f_2(t)$ par un signal porteur $V \cos \Omega t$, ce qui donne à la sortie des deux premières sondes M_1 et M'_1 les signaux $K_1 f_1(t) V \cos \Omega t$ et $K'_1 f_2(t) V \cos \Omega t$.

En supposant que $\Omega \gg \omega_1$ et ω_2, cette transposition dans le spectre de fréquence élimine tous les termes correctifs ci-dessus précités à l'exception du terme dû à la f. é. m. induite. Cependant son élimination par un circuit de compensation très simple est relativement aisée puisque la porteuse est à fréquence fixe.

Dans un deuxième temps, nous multiplions entre elles les porteuses ainsi modulées, ce qui donne à la sortie de M_2 un signal proportionnel à $K_1 K'_1 f_1(t) f_2(t) V^2 \cos^2 \Omega t$. Un filtre passe-bas donnera le terme en $f_1(t) f_2(t)$ éliminant le terme en $f_1(t) f_2(t) \cos 2\Omega t (\Omega \gg \omega_1 > \omega_2 \to 2\Omega \gg \omega_1 + \omega_2)$.

Dans cette dernière multiplication, n'interviennent plus les termes suivants :

— f. é. m. induite dont le spectre de fréquence compris entre $(\Omega + \omega_1)/2\pi$ et $(\Omega - \omega_1)/2\pi$ est très différent du spectre du produit $f_1(t) f_2(t)$ qui est compris entre o et $(\omega_1 + \omega_2)/2\pi$;

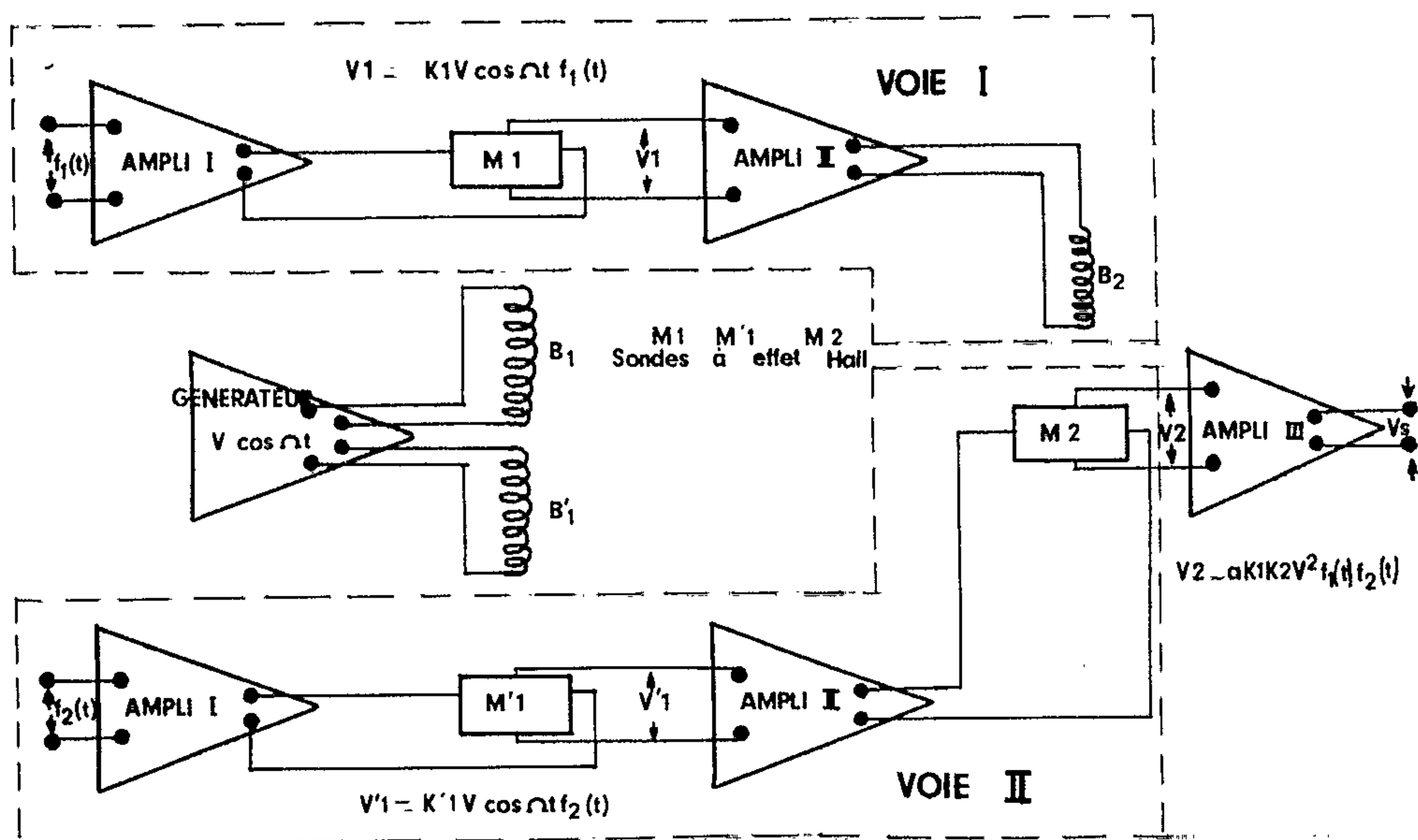


Fig. 1. — Schéma fonctionnel du multiplicateur.

— le terme en $f(I_c)$ (désalignement des électrodes) qui disparaît pour la même raison.

Il reste les termes perturbateurs en $A_2 B(dB/dt)$ et en $A_3 I_c^2$ qui seront considérablement diminués par la disposition géométrique du montage, réalisé avec deux sondes identiques en série soumises au même champ et dont la tension Hall de sortie n'est prélevée que sur une seule.

Étant donné que pour les trois multiplicateurs les inductions créées ne dépassent pas 3.10^{-3} Tesla, les termes perturbateurs dus à la magnétorésistance n'interviennent pas.

D'autre part, les bobines étant réalisées sans circuit magnétique, les phénomènes d'hystérésis n'existent pas.

3. Dispositif expérimental. — La fréquence de la porteuse a été fixée à 1 MHz. Les sondes utilisées sont à l'arséniure d'indium (Westinghouse type 803), l'impédance côté commande est de $1{,}5\,\Omega$ en continu, elle demeure très stable entre 20 et 40°C. Le coefficient $K_H = 0{,}85\ \Omega$/Tesla.

Amplificateur I. — Identiques pour les deux voies; bande passante : 0-100 kHz; gain de puissance : 60 dB.

Amplificateur II. — Constitué pour chaque voie d'un préamplificateur sélectif (800-1500 KHz); gain en tension : 60 dB. A la suite de ce dernier on rencontre :

— sur la voie I : Amplificateur de puissance attaquant les bobines d'induction B_2 (variation de $\pm 10\%$ du gain de courant dans la bande 960 à 1040 kHz). Nous sommes ici limités par la difficulté d'alimenter les bobines à courant constant dans un large intervalle de fréquence;

— sur la voie II : Amplificateur de puissance attaquant la sonde M_2 (réponse à 0,1 dB entre 900 et 1100 kHz).

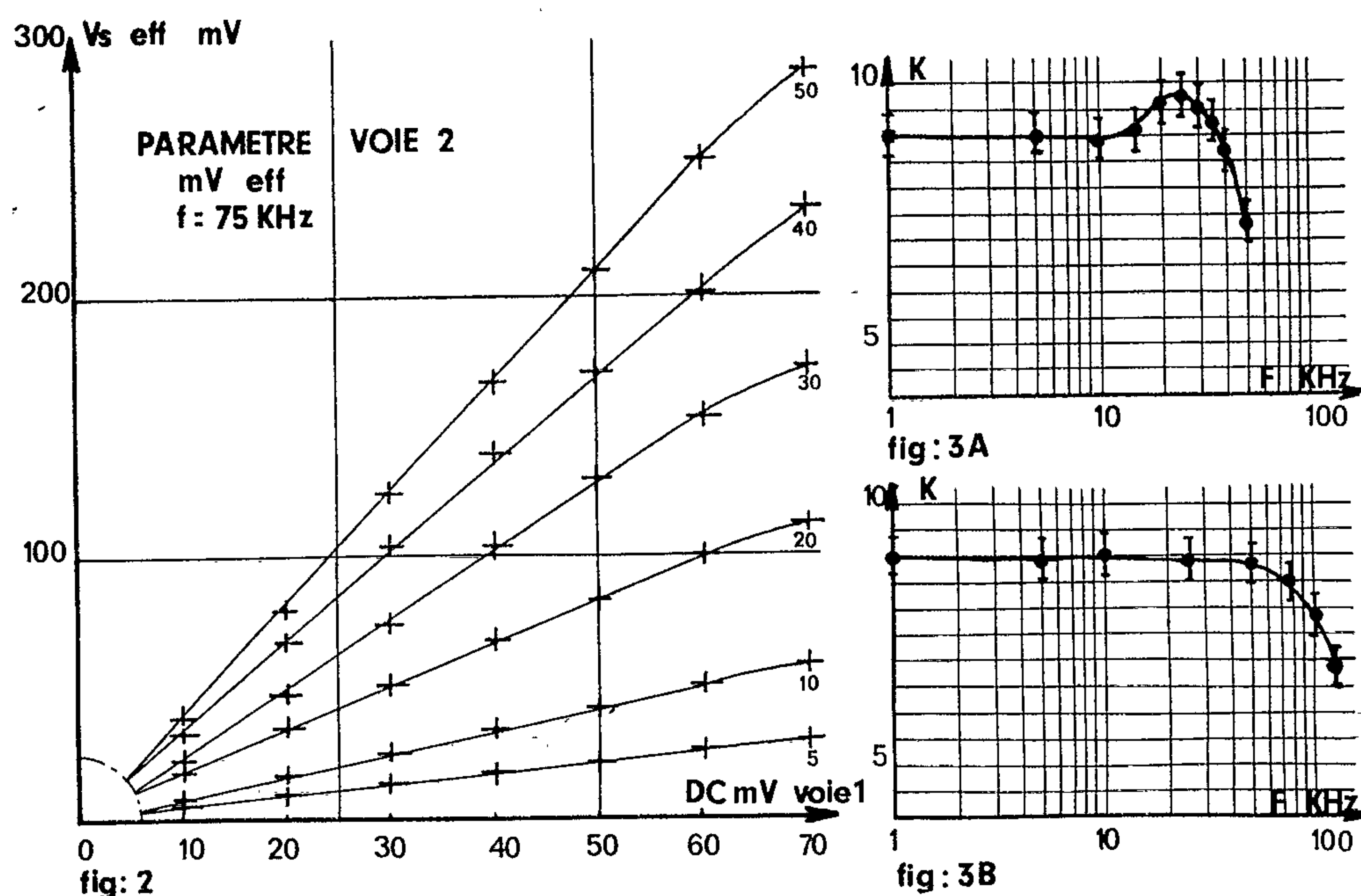


Fig. 2. — Produit d'un signal continu par un signal alternatif à 75 kHz.

Fig. 3. — Précision de la multiplication en fonction de la fréquence.
3 A : voie I; 3 B : voie II.

Amplificateur III. — Kintel modèle 121 A/A; bande passante : 0 à 250 kHz; gain : 1000. Nous avons toutefois réduit ici la bande passante à 140 kHz par un filtre approprié et la tension de bruit à la sortie est de 4 mV.

Générateur 1 MHz. — Oscillateur Colpitts piloté par un quartz suivi de deux amplificateurs attaquant respectivement les bobines B_1 et B'_1.

4. Résultats. — Pour mettre en évidence la précision et la bande passante de ce multiplicateur, nous avons alimenté une voie en continu et l'autre par une tension sinusoïdale. Ainsi, la tension de sortie du multiplicateur est sinusoïdale.

Si V_s est la tension efficace de sortie, V_1 et V_2 étant respectivement la tension continue et la tension efficace appliquée à l'entrée du multiplicateur on a

$$V_s = k V_1 V_2 \quad (\textit{fig. } 2).$$

La précision de la multiplication est directement liée à la précision sur k.

Les courbes (*fig.* 3) représentent la réponse en fréquence respectivement des voies I et II. Les segments de droites délimitent la zone d'incertitude ($\simeq 4$ %).

Les photos (*fig.* 4) représentent la figure de multiplication de deux signaux sinusoïdaux à fréquence très différentes (figure de battement).

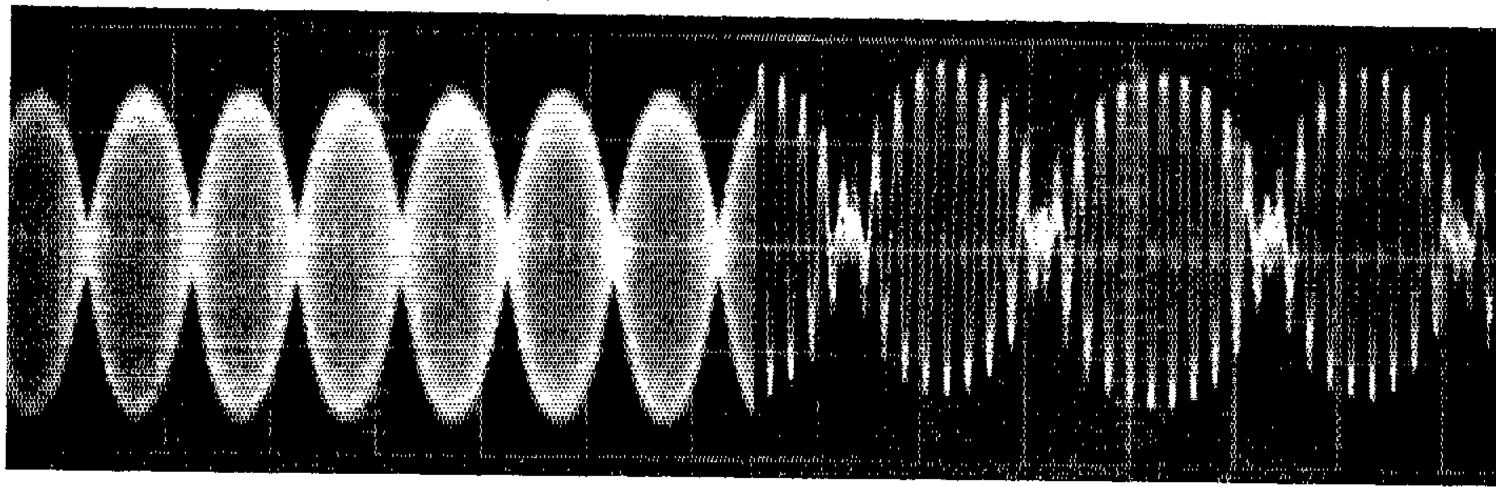


Fig. 4 A : 500 Hz et 10 kHz. Fig. 4 B : 1 et 100 kHz.

Fig. 4. — Produit de deux signaux alternatifs : sensibilité, 50 mV/carreau; vitesse balayage, 0,5 ms/carreau.

5. Conclusion. — La précision qu'on peut espérer des appareils de mesures dont nous disposions pour tracer les courbes précédentes est de l'ordre de 1 %. Comme nous effectuons trois lectures indépendantes, la précision globale est de l'ordre de 3 %. La précision des courbes obtenues se situant autour de 4 %, on peut penser que la précision de la multiplication elle-même est meilleure que 4 %. Ces mesures seront reprises ultérieurement avec un voltmètre digital.

La voie II présente en fonction de la fréquence un affaiblissement de 4 % environ à 75 kHz et 10 % à 100 KHz.

Pour la voie I la bande passante (affaiblissement de 10 %) est limitée à 45 kHz.

La saturation apparaît pour 45 mV à l'entrée pour chaque voie. Actuellement, nous sommes limités en précision par la dérive des amplificateurs d'entrée et la précision des instruments de mesures.

Nous donnerons dans une Note ultérieure des applications de ce multiplicateur dans le domaine des techniques de la détection basée sur les fonctions de corrélations.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) K. W. Heid et D. Silverman, *International Convention I. E. E. E.*, 1963.
(2) G. S. Glinski et J. P. Landolt, *I. R. E. International Convention Record*, vol. 9, t. 2, 1961, p. 143-163.
(3) G. Kovatch et W. E. Meserve, *I. R. E. Trans. Elec. Comp.*, 3, 1961, p. 512.
(4) H. Fuchs et D. G. Flockhart, *Electr. Eng.*, 32, 1960, p. 740.

(*Institut d'Études nucléaires*, B. P. n° 1386, *Alger, République algérienne*.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Diffraction d'une onde électromagnétique plane par un cylindre de plasma inhomogène.* Note (*) de M. **Paul-Étienne Faugeras**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la diffraction d'une onde électromagnétique par un cylindre de plasma à symétrie de révolution, dans le cas d'une onde plane à l'incidence normale et de polarisation parallèle à l'axe du cylindre. Par une méthode self-consistante, différente de l'approximation de Born, on obtient l'expression exacte du champ diffusé par le plasma, quelle que soit la distribution de la densité.

1. Équations du champ diffracté. — La méthode appliquée est celle du « champ self-consistant ». Elle a été utilisée par Hartree ([1]) dans le cas de l'ionosphère, c'est-à-dire d'un plasma stratifié. On suppose que les électrons réagissent seuls avec l'onde incidente, et l'on néglige l'action du champ magnétique propre de l'onde.

a. Polarisation des électrons. — Un électron soumis à un champ électrique $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} e^{-i\omega t}$, crée une polarisation $\vec{p} = \sigma\vec{\mathcal{E}}$. La polarisabilité σ est donnée par ([2]) $\sigma = -e^2/m\omega(\omega - i\nu)$, où e et m sont la charge et la masse de l'électron, et ν sa fréquence de collisions avec les autres particules du plasma. La polarisation $\vec{p}$ est localisée au point où se trouve l'électron. En un point situé à la distance r de l'électron, elle engendre un vecteur de Hertz électrique : $\vec{\pi}_e = \vec{p}(t - r/c)/r$. Le champ électromagnétique est alors donné par ([3])

$$\vec{E} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{\pi}_e}{\partial t^2} + (\vec{\nabla}.\vec{\nabla})\vec{\pi}_e, \qquad \vec{H} = \frac{1}{c}\vec{\nabla}\wedge\frac{\partial \vec{\pi}_e}{\partial t}. \tag{1}$$

Les opérations de dérivation sont à effectuer au point d'observation.

b. Équations de la diffusion. — Pour obtenir le champ dû à la polarisation du milieu, on traite la distribution discrète de dipôles comme une distribution continue. La polarisation par unité de volume est $\vec{P} = N(\vec{r}_1)\sigma\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}_1, t)$, où $\vec{\mathcal{E}}$ est le champ électrique total au point $M_1(r_1, \theta_1, z_1)$ du plasma, et $N(\vec{r}_1)$ la densité électronique au même point. Si V est le volume occupé par le plasma, la polarisation du milieu engendre au point d'observation $M(\vec{r})$ le vecteur de Hertz

$$\vec{\pi}_e = \int_V N(\vec{r}_1)\sigma\frac{\vec{\mathcal{E}}\left(\vec{r}_1, t - \frac{R}{c}\right)}{R}\,dV_1, \tag{2}$$

où $R = |\vec{r} - \vec{r}_1|$. Cette expression injectée dans (1) donne le champ dû à la polarisation. Le champ total au point $M(\vec{r})$, somme du champ

incident $(\vec{E}_i, \vec{H}_i)$ et du champ dû à la polarisation, est donc, en omettant le facteur $e^{-i\omega t}$ et en posant $k_0 = \omega/c$,

$$(3) \qquad \vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_i(\vec{r}) + (k_0^2 + \vec{\nabla}.\vec{\nabla}) \int_V N(\vec{r}_1)\sigma\vec{E}(\vec{r}_1)\frac{e^{ik_0R}}{R}dV_1,$$

$$(4) \qquad \vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_i(\vec{r}) - ik_0\vec{\nabla}\wedge\int_V N(\vec{r}_1)\sigma\vec{E}(\vec{r}_1)\frac{e^{ik_0R}}{R}dV_1.$$

c. Géométrie cylindrique. — Pour une onde plane à l'incidence normale et un plasma cylindrique d'axe Oz, l'intégration suivant z_1 se réduit à [4]

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{ik_0R}}{R}dz_1 = i\pi H_0^{(1)}(k_0 a),$$

où $H_0^{(1)}(k_0 a)$ est la fonction de Hankel d'ordre o et de première espèce, et $a = MN_1$ [plan xy passant par le point d'observation $M(r, \theta)$].

Conséquence : Si S est la section droite du cylindre, l'intégrale intervenant dans (3) est

$$\vec{A} = \int_S N\sigma\vec{E}(r_1, \theta_1)H_0^{(1)}(k_0 a)\, r_1\, dr_1\, d\theta_1;$$

$\vec{A}$ ne dépendant pas de z, la résolution de (3) se décompose en deux problèmes indépendants : projection de (3) suivant Oz et projection de (3) dans le plan xy. Pour un cylindre circulaire, le produit $N\sigma$ ne dépend que de r. En appliquant à $H_0^{(1)}(k_0 a)$ le théorème d'addition des fonctions de Bessel [5] et en développant $\vec{E}(r, \theta)$ en série de Fourier, on peut alors effectuer dans $\vec{A}$ l'intégration suivant θ_1, ce qui donne pour le champ électrique total

$$(5) \qquad \vec{E}(r, \theta) = E_0\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\vec{f}_n(r)\,e^{in\theta} = \vec{E}_i(r, \theta) + 2i\pi^2E_0(k_0^2 + \vec{\nabla}.\vec{\nabla})\sum_{n=-\infty}^{+\infty}e^{in\theta}$$
$$\times\left[H_n^{(1)}(k_0 r)\int_0^r N\sigma\vec{f}_n(r_1)\,J_n(k_0 r_1)\,r_1\,dr_1 + J_n(k_0 r)\int_r^R N\sigma\vec{f}_n(r_1)\,H_n^{(1)}(k_0 r_1)\,r_1\,dr_1\right].$$

Le champ magnétique $\vec{H}(r, \theta)$ s'en déduit par (4). Ici R est le rayon du cylindre. A noter que si le point d'observation M est extérieur au plasma, la première intégrale de (5) se prend de o à R, la deuxième étant nulle.

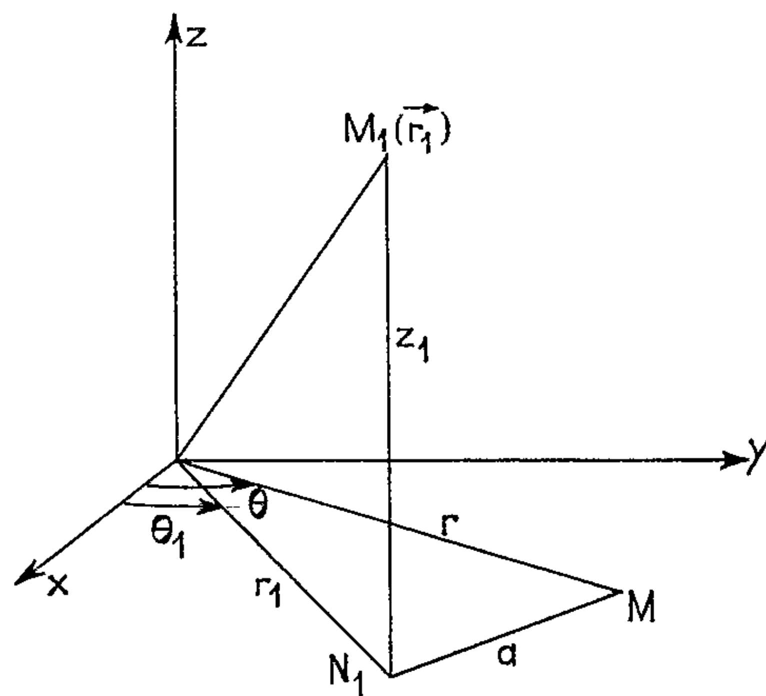
2. Polarisation parallèle. — Nous nous limiterons dans la suite de cette Note au cas d'une onde plane à l'incidence normale, dont le vecteur électrique est parallèle à l'axe Oz du cylindre. Le champ électrique total est aussi dirigé suivant Oz. En prenant l'axe Ox suivant la direction

de propagation, l'onde plane se décompose en ondes cylindriques élémentaires

$$(6)\qquad E_i = E_0 e^{ik_0 x} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(k_0 r)\, e^{in\theta}.$$

a. Champ à l'intérieur du cylindre. — L'identification des coefficients de $e^{in\theta}$ dans (5) donne une équation intégrale pour la fonction radiale $f_n(r)$

$$(7)\qquad f_n(r) = i^n J_n(k_0 r) + 2i\pi^2 k_0^2 H_n^{(1)}(k_0 r)\int_0^r N\sigma f_n(r_1)\, J_n(k_0 r_1)\, r_1\, dr_1 + 2i\pi^2 k_0^2 J_n(k_0 r)\int_r^R N\sigma f_n(r_1)\, H_n^{(1)}(k_0 r_1)\, r_1\, dr_1.$$



En utilisant le wronskien de deux fonctions de Bessel ([4]), la dérivation de (7) conduit à

$$(8)\qquad 2i\pi^2 k_0^2 \int_0^r N\sigma f_n(r_1)\, J_n(k_0 r_1)\, r_1\, dr_1 = \frac{\pi}{2i} r\left[J_n(k_0 r)\frac{df_n}{dr} - k_0 f_n(r)\, J'_n(k_0 r)\right],$$

d'où, par dérivation,

$$(9)\qquad \frac{d^2 f_n}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df_n}{dr} + \left[k_0^2(1 + 4\pi N\sigma) - \frac{n^2}{r^2}\right] f_n = 0.$$

$\mu^2 = 1 + 4\pi N\sigma$ est la constante diélectrique relative du plasma. (9) est analogue à l'équation de propagation des ondes, mais avec un indice de réfraction μ variable.

b. Conditions aux limites. — $f_n(r)$ devant être continue pour $r = 0$, (9) ne définit f_n qu'à une constante multiplicative près obtenue en reportant la solution de (9) dans (7). On obtient les conditions aux limites en utilisant le théorème d'extinction d'Ewald-Oseen ([3]), exprimant que

le champ incident est entièrement compensé dans le plasma par le champ des dipôles qu'il induit à la surface du plasma, ce qui donne

$$\frac{\pi}{2i} R \left[H_n^{(1)}(k_0 r) \frac{df_n}{dr} - k_0 f_n(r) H_n^{(1)\prime}(k_0 r) \right]_{r=R} = i^n. \tag{10}$$

On peut retrouver directement cette condition à partir de (7) sans faire d'hypothèses sur le champ $\vec{E}$.

c. Champ à l'extérieur du cylindre. — Pour $r > R$, (5) conduit à

$$E = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} [i^n J_n(k_0 r) + a_n H_n^{(1)}(k_0 r)]. \tag{11}$$

Le coefficient a_n se calcule par (8), f_n étant donnée par (9) et (10), soit

$$a_n = -i^n \frac{J_n(X) y'(X) - J'_n(X) y(X)}{H_n^{(1)}(X) y'(X) - H_n^{(1)\prime}(X) y(X)} = -i^n b_n, \tag{12}$$

où $X = k_0 R$; $y(x)$, fonction complexe de la variable réelle x, est continue pour $x = 0$ et solution de

$$y'' + \frac{1}{x} y' + \left[1 - \frac{\alpha \varphi(x)}{1 - i\dfrac{\nu}{\omega}} - \frac{n^2}{x^2} \right] y = 0. \tag{13}$$

Dans (13), on a posé

$$x = k_0 r, \qquad \alpha = \frac{4\pi e^2 N(0)}{m\omega^2} \qquad \text{et} \qquad N(r) = N(0)\, \varphi(x).$$

Conséquences : Pour une densité constante, on retrouve l'expression donnée pour un diélectrique cylindrique homogène ([5]). En général, le champ à l'infini s'obtient par le développement asymptotique des fonctions de Hankel, soit

$$E = E_0 \left[e^{ik_0 x} + \frac{e^{ik_0 r}}{\sqrt{k_0 r}} g(\theta) \right]. \tag{14}$$

L'amplitude de diffusion $g(\theta)$ est mise sous forme trigonométrique

$$g(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, e^{i\frac{3\pi}{4}} \left[b_0 + 2 \sum_{1}^{\infty} b_n \cos n\theta \right]. \tag{15}$$

Nous avons calculé numériquement cette expression pour différentes distributions de densité, en faisant varier N(o) et R.

(*) Séance du 27 juillet 1964.
([1]) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 25, 1929, p. 97.
([2]) J. A. Ratcliffe, *The Magneto-Ionic Theory*, Cambridge, 1959.
([3]) M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1959.
([4]) G. N. Watson, *Theory of Bessel Functions*, Cambridge, 1962.
([5]) P. M. Platzman et H. T. Ozaki, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 9, 1960, p. 1597.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C.E.A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Le spectre Raman des mélanges fondus de nitrate de potassium et de chlorure de baryum et le spectre du nitrate de baryum fondu.* Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **Jean Vallier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans les mélanges fondus $KNO_3 + BaCl_2$, à 350 et 430°C, apparaissent deux raies supplémentaires, dont l'une se retrouve dans le spectre de $Ba(NO_3)_2$ à 600°C. Ce résultat explique la courbe cryométrique de $BaCl_2$ dans le solvant KNO_3.

L'abaissement de la température de fusion du nitrate de potassium par addition de chlorure de baryum montre que ces solutions s'écartent nettement de la loi limite de Raoult ([1]). Le coefficient d'activité du sel dissous tombe à 0,46 pour une concentration de 4 moles %. L'hypothèse d'une dissociation partielle du chlorure de baryum avait été envisagée, tout en spécifiant cependant qu'elle n'était certainement pas la seule cause d'écart à l'idéalité.

Pour essayer d'élucider la question, nous avons cherché à obtenir les spectres Raman de ces mélanges à diverses concentrations. Le tableau I donne, en regard de la concentration, exprimée en fraction molaire de $BaCl_2$ dans le mélange, la température d'équilibre et les valeurs, en cm^{-1} des fréquences de vibration observées.

TABLEAU I.

N_{BaCl_2}.	t(°C).	ν_1.	ν_2.	ν_3.	ν_4.	ν.
0,01	335	1047 ± 2	–	1381 ± 2	720 ± 2	–
0,10	350	1047 ± 2	800 ± 5	1381 ± 2	720 ± 2	602 ± 5
0,30	430	1047 ± 2	800 ± 5	1381 ± 5	720 ± 2	602 ± 5

On remarque que, pour $N = 0,01$, le spectre Raman est semblable à celui de KNO_3 pur ([2]). On retrouve, en effet, la vibration symétrique de fréquence ν_1 et les deux vibrations dégénérées ν_3 et ν_4, caractéristiques du groupe de symétrie de l'ion NO_3^-. Lorsque la concentration en $BaCl_2$ est beaucoup plus forte, on voit apparaître, à côté des raies ci-dessus, deux nouvelles raies. L'une, à peine perceptible, de fréquence 800 cm^{-1}, nous semble devoir être attribuée à la vibration non plane ν_2 de l'ion NO_3^- déjà observée par Bues ([3]) dans le spectre de $AgNO_3$ fondu. L'autre, de fréquence 602 cm^{-1}, est forte. Son intensité augmente avec la concentration en chlorure de baryum. Nous l'avons retrouvée dans le spectre du nitrate de baryum fondu à 600°C, ce qui exclut la participation du chlore à la formation de la nouvelle structure, qu'elle caractérise. Il est permis de penser que cette même structure existe aux très faibles concentrations en $BaCl_2$ bien que nous n'ayons pu la mettre en évidence par

la spectroscopie. Le fait qu'aucune raie caractéristique de KCl n'apparaisse dans le spectre Raman, ne peut être pris pour preuve évidente d'une dissociation complète. En raison du caractère polaire de la liaison, l'intensité des raies de vibration peut être trop faible pour être décelable.

D'autre part, nous n'avons trouvé, entre 200 et 300 cm^{-1}, aucune des raies données par le système $BaCl_2 + KCl$ ([4]).

Nous admettrons donc que $BaCl_2$ est complètement dissocié et ne forme pas d'ions complexes.

Le spectre Raman de $Ba(NO_3)_2$ a pu être obtenu à la température de fusion. Les valeurs des fréquences de vibration sont données en cm^{-1} dans le tableau II.

TABLEAU II.

	Fréquences.						
	ν_1.	ν_3.	ν_4.	δ_s.	ν_a.	ν_s.	ν.
$Ba(NO_3)_2$ pur...	1047 ± 2	1383 ± 5	720 ± 3	830 ± 5	1233 ± 5	1330 ± 5	602 ± 5
	mF	m	m	f	m	f	F

L'intensité des bandes est notée : F, forte; m, moyenne; f, faible.

On retrouve les raies ν_1 ν_3 et ν_4 de l'ion NO_3^-, avec la particularité que l'intensité de la vibration ν_1 est moins forte que dans le spectre d'un nitrate alcalin fondu. Ceci s'explique par la décomposition progressive du nitrate de baryum, qui se transforme en oxyde en passant par le nitrite comme stade intermédiaire. Nous avons caractérisé le nitrite de baryum, dans le sel solidifié, après une fusion de 10 h, par décoloration d'une solution de permanganate en milieu acide. Du reste, on observe les fréquences δ_s, ν_a, ν_s de l'ion NO_2^-, dans le spectre du sel fondu, à des valeurs voisines de celles mesurées en solution ([5]) et sur poudre cristalline ([6]).

La raie de fréquence 602 cm^{-1} est probablement caractéristique de composés du type $Ba(NO_3)_2\,BaO$ ou d'orthonitrate, qui serait $Ba_3(NO_4)_2$.

L'explication de la courbe cryométrique ([1]) est alors évidente. Ce n'est pas une dissociation partielle qui provoque la chute de la courbe cryométrique.

On envisageait déjà, en 1956, une entropie d'excès d'origine configurationnelle et une enthalpie d'excès, provoquée par la différence de charge des ions. Il faut y ajouter maintenant la présence, dans la solution, de nitrate, de nitrite, d'oxyde de baryum et de chlorure de potassium, formés à partir des ions Ba^{++} et Cl^-. Ces ions produisent toujours le même abaissement de température, même si $Ba(NO_3)_2$ n'est que partiellement dissocié, mais les deux causes d'écart, entropique et enthalpique, deviennent très importantes. Il n'est donc pas étonnant que le coefficient d'activité de $BaCl_2$ tombe aussi vite.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) Y. Doucet et M. Bizouard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2137.

(2) Y. Doucet et J. Vallier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2935.

(3) W. Bues, *Z. Phys. Chem.*, 10, 1957, p. 1.

(4) J. Vallier (à paraître).

(5) A. Langseth et E. Walles, *Z. Phys. Chem.*, 27, 1934, p. 209.

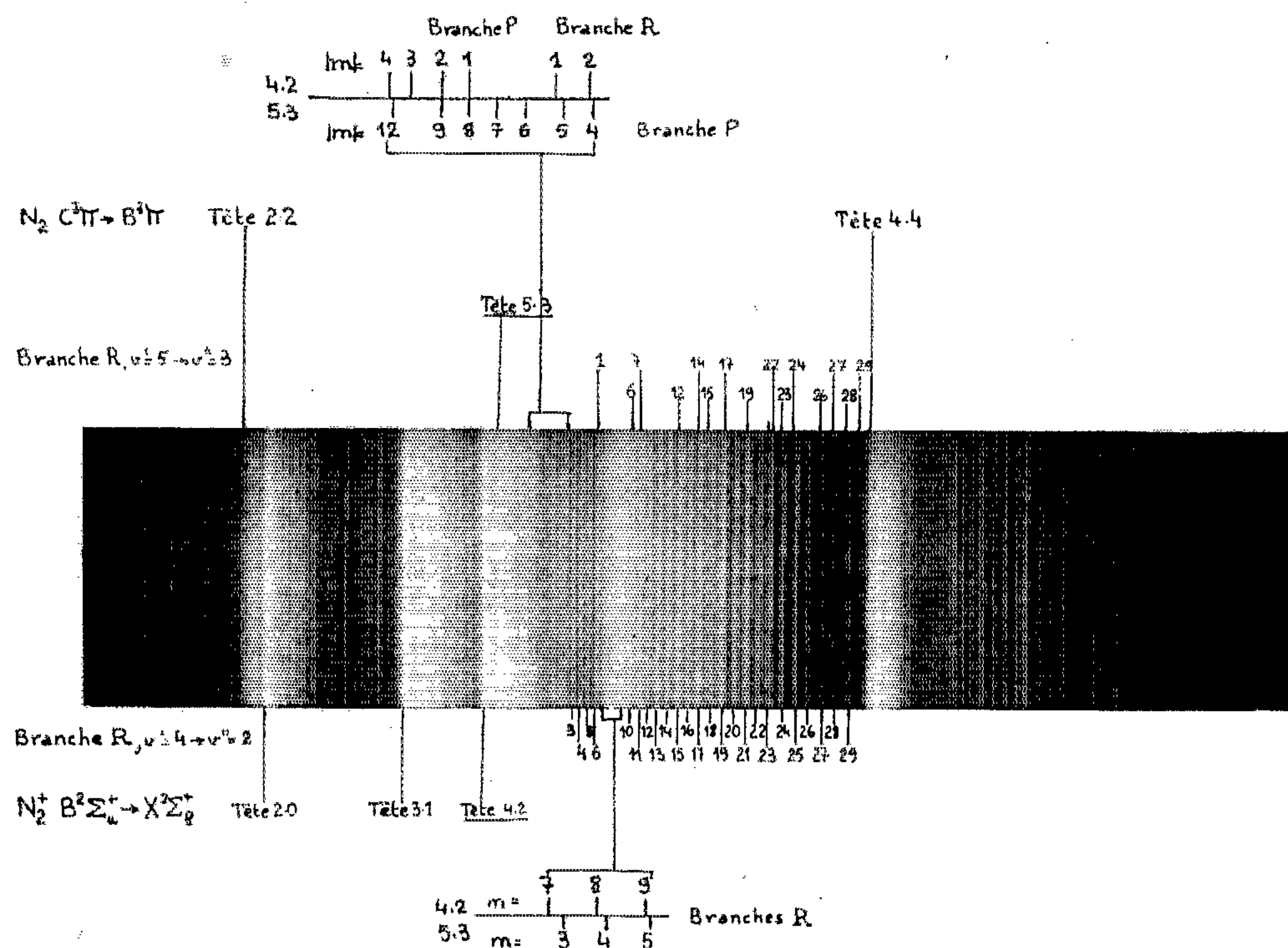
(6) M. Le Postollec, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, 60, n° 11-12, 1963, p. 1319.

(Laboratoire de Thermodynamique,
Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'observation et la caractérisation d'une bande du premier système négatif de l'azote,* $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$. Note (*) de MM. **André Stoebner, Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

On présente les résultats d'une étude rotationnelle d'une bande de l'azote attribuée à la transition entre les niveaux $v' = 5$ et $v'' = 3$, obtenue par la décharge électrique sous très faible pression.

Le passage d'une décharge électrique sous haute tension dans un tube du type Geissler où l'on a fait circuler un mélange d'azote et d'hélium a permis l'observation de certaines bandes du premier système négatif de l'azote. Malgré la dispersion relativement faible du spectrographe utilisé (« Hilger Large Quartz »), nous avons pu effectuer l'analyse rotationnelle d'une bande attribuée à la transition entre les niveaux $v' = 5$ et $v'' = 3$.



Structure fine de la bande 5-3 du premier système négatif de l'azote

La puissance débitée dans la décharge était d'environ 1 kW (2 kV et 500 mA), la pression était de 1,25 mm de mercure et le rapport des débits d'azote et d'hélium était de 0,1 environ.

Analyse rotationnelle de la bande 5-3.

N_2^+. $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$. $\lambda_h = 3\,291,6$; $\nu_h = 30\,372,13$.
$v' = 5 \rightarrow v'' = 3$. $\nu_0 = 30\,427,57\ \text{cm}^{-1}$.

|m|.	Branche R. $\nu_{mes.}$	Branche R. $\nu_{calc.}$	Branche P. $\nu_{mes.}$	Branche P. $\nu_{calc.}$
1	30 432,0	30 431,42	–	30 423,85
2	–	435,40	–	420,25
3	30 438,6	439,51	–	416,79
4	30 443,2	443,76	30 413,6	413,46
5	30 447,9	448,13	30 410,8	410,26
6	30 453,3	452,63	30 406,4	407,20
7	30 457,0	457,26	30 403,1	404,24
8	–	462,02	30 400,6	401,43
9	–	466,92	30 397,8	30 398,75
10	–	471,94	–	396,20
11	–	477,09	–	393,78
12	30 482,2	482,37	30 392,0	391,48
13	–	487,78	–	389,32
14	30 493,9	493,34	–	387,29
15	30 499,6	499,08	–	385,31
16	–	30 504,80	–	383,62
17	30 510,5	510,73	–	381,97
18	–	516,79	–	380,46
19	30 523,6	522,99	–	379,08
20	–	529,31	–	377,83
21	–	535,76	–	376,71
22	30 542,0	542,34	–	375,71
23	30 549,0	549,05	–	374,85
24	30 554,7	555,90	–	374,12
25	–	562,87	–	373,52
26	30 569,5	569,97	30 372,1	373,05
27	30 576,8	577,20	30 372,1	372,70
28	30 583,7	584,56	30 372,1	372,49
29	30 591,3	592,06	30 372,1	372,41
30	–	599,68	30 372,1	372,46
31	–	–	30 372,1	372,56
32	–	–	–	–
33	–	–	–	–
34	–	–	–	–

On a pu observer, dégradées vers le rouge, trois bandes qu'on peut attribuer à des transitions entre les états $B^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$ de l'azote une fois ionisé et qui sont :

λ.	v' - v''
3 137,0	9 - 6
3 184,6	24 - 15

Enfin, dégradée vers le violet, la bande :

3 291,6	5 - 3

dont nous présentons l'analyse et un enregistrement spectrographique. La structure étendue de la bande 4-2 dissimule un certain nombre de raies surtout pour la branche P qui n'est presque pas résolue. Les bandes de l'azote normal ($C^3\pi \rightarrow B^3\pi$) sont ici pratiquement inexistantes et n'ont pas gêné l'analyse.

Les constantes rotationnelles étant

$$B' = 1,926 \text{ cm}^{-1},$$
$$B'' = 1,861 \text{ cm}^{-1}$$

et la tête de bande se trouvant à

$$\lambda_n = 3\,291,6 \text{ cm}^{-1},$$

on détermine

$$\nu_0 = 30\,427,57 \text{ cm}^{-1}$$

et le tableau ci-dessus résume l'analyse effectuée confirmant l'attribution et l'identification proposées [(1), (2), (3)].

(*) Séance du 1er juin 1964.

(1) A. Lofthus, *The molecular spectrum of nitrogen*, Spectroscopic Report n° 2, Department of Physics, University of Oslo, 1960.

(2) J. Janin, *Données récentes sur le spectre moléculaire de l'azote* (*IX Colloquium Spectroscopicum International*, Lyon, I, 1961).

(3) D. C. Tyte, *Some observations on the Nitrogen first negative spectrum* (*Proc. Phys. Soc.*, 81, n° 1, 1963, p. 163).

(*Laboratoire de Chimie générale et D. R. M. E., Sorbonne.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire de* ^{201}Hg, *aligné par pompage optique en utilisant la raie* 1850 Å. Note (*) de MM. **Ion M. Popescu** et **Léonid N. Novikov**, transmise par M. Alfred Kastler.

Le pompage optique par la raie de résonance de singulet 1850 Å est utilisé pour produire l'alignement nucléaire de ^{201}Hg et pour étudier la résonance magnétique nucléaire de cet isotope.

La méthode de pompage optique (1) a été appliquée pour la première fois en 1958 [(2), (3)] au cas d'atomes dont l'état fondamental est diamagnétique, mais qui possèdent un paramagnétisme nucléaire.

Le but de la présente Note est de décrire une expérience qui a permis d'obtenir l'alignement nucléaire de ^{201}Hg en utilisant pour le pompage la raie 1850 Å. Cette raie a déjà été utilisée pour l'étude de l'état excité $6\,^1P_1$ de ^{199}Hg par la méthode de croisement de niveaux (4). Le pompage optique par cette raie peut se faire avec une intensité de lumière faible : en effet, le temps moyen T_p entre l'absorption de deux photons par le même atome est proportionnel à la durée de vie de l'état excité (5) qui est $1,3.10^{-9}$ s pour le niveau $6\,^1P_1$ (5) et $1,18.10^{-7}$ s pour le niveau $6\,^3P_1$ (6).

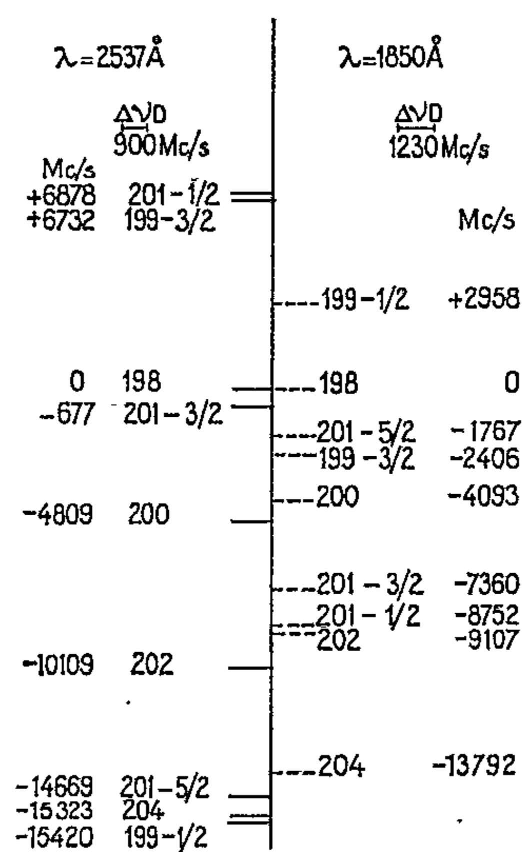


Fig. 1.

La structure hyperfine des deux raies de résonance du mercure calculée d'après les résultats de plusieurs auteurs (7), en considérant les déplacements isotopiques (8) est donnée sur la figure 1. La largeur Doppler de la raie 1850 Å étant de l'ordre de 1200 Mc/s, on remarque une coïncidence presque parfaite entre la composante 201-1/2 et la raie de ^{202}Hg et entre les composantes 201-5/2 et 199-3/2. Nous avons produit l'alignement

de ^{201}Hg en utilisant une lampe à ^{202}Hg. Dans ce cas, il n'existe aucune coïncidence pour la raie 2 537 Å. Tout effet de pompage est donc produit par 1850 Å.

La détection de la résonance magnétique de l'état fondamental se fait par un procédé optique ([3]).

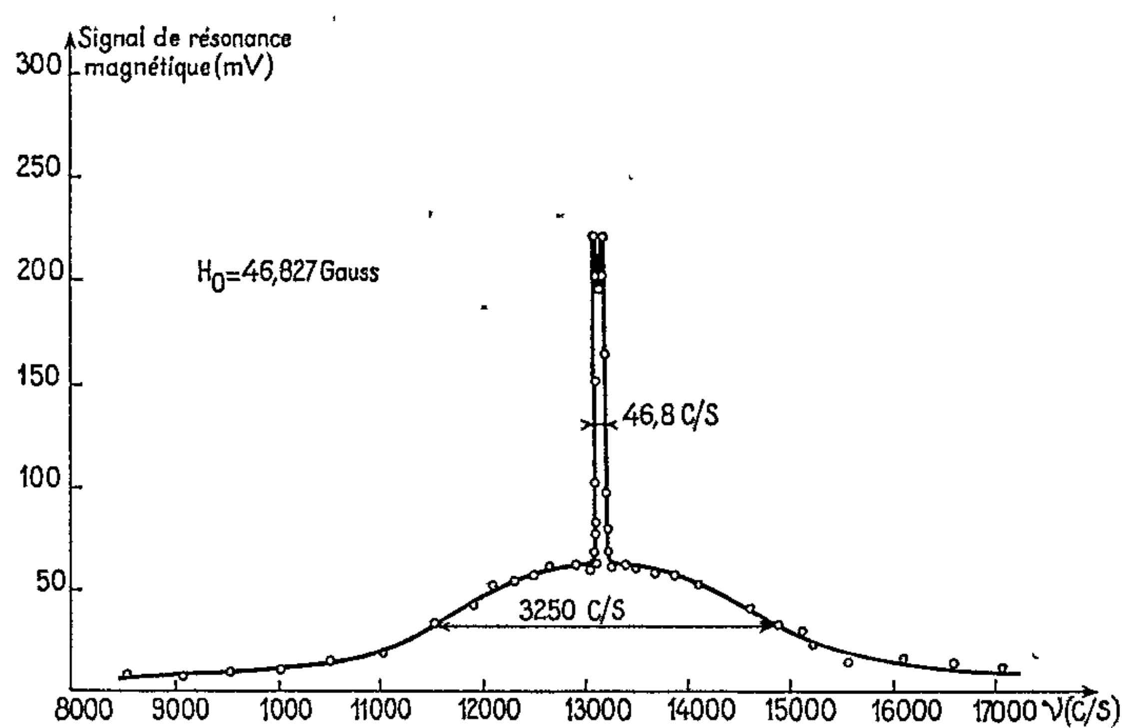


Fig. 2.

Nous avons utilisé le montage expérimental classique en pompage optique avec les modifications nécessaires pour éviter l'absorption de la lumière par les éléments du système optique. La source est une lampe

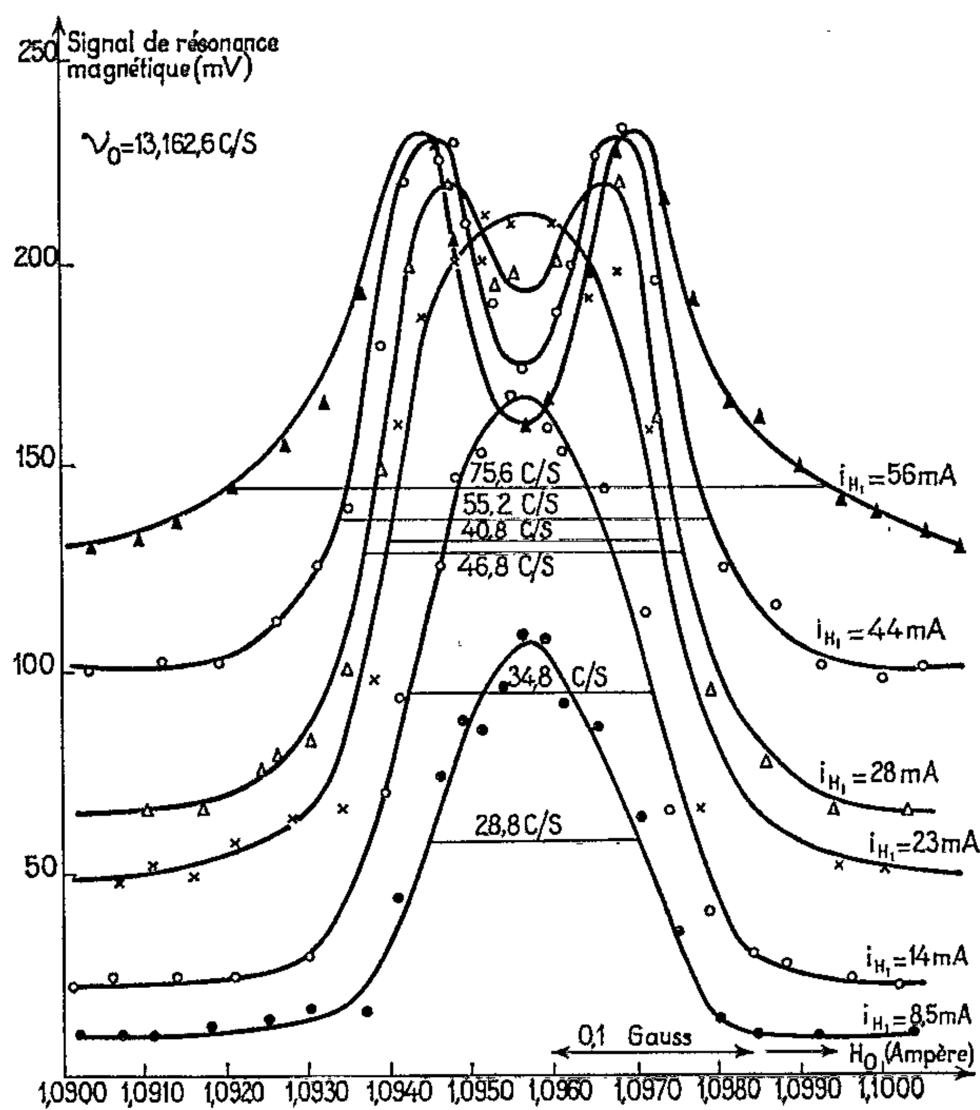


Fig. 3.

en silice fondue « suprasil » sans électrodes. Elle contient l'isotope ^{202}Hg pur à 97 % et de l'argon sous une pression de 3 mm ou de l'hélium sous une pression de 10 mm. Les lentilles sont en fluorure de lithium. La cellule de résonance est en « ultrasil », elle a une forme cubique de 4 cm d'arête; l'extrémité de son queusot est maintenue à température fixe. Le photomultiplicateur utilisé est de type UVP 150.

La partie optique du montage expérimental est placée à l'intérieur d'une boîte étanche où l'on maintient une circulation d'azote afin d'éliminer l'oxygène de l'air et afin d'assurer le refroidissement de la lampe.

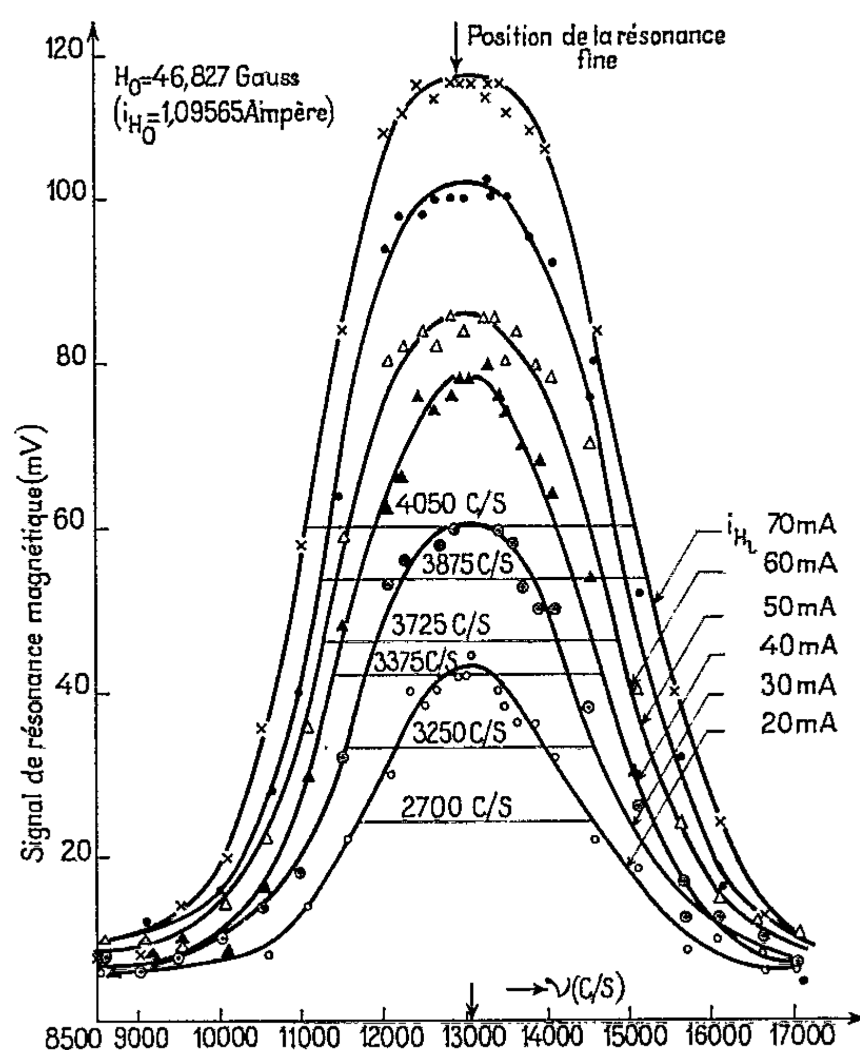


Fig. 4.

Pour améliorer le rapport signal/bruit, on hache le champ de radiofréquence à 12 Hz. Le signal photoélectrique est amplifié sélectivement et mesuré par un voltmètre électronique. L'ordre de grandeur du signal de résonance magnétique est de 1,2 % de l'intensité de résonance optique avec une lampe à argon, de 2,8 % avec une lampe à hélium. Le signal de résonance magnétique est maximal pour une température du queusot de -42°C.

L'exploration par le champ de radiofréquence de la région intéressante révèle l'existence de deux raies de résonance superposées de largeur très différente et dont la figure 2 donne l'aspect schématique. On reconnaît une raie large sur le milieu de laquelle se détache une raie fine et intense.

La figure 3 montre le réseau de courbes de la résonance fine à une échelle très dilatée. Ces courbes ont été obtenues à fréquence constante ($\nu_0 = 13\,162,6$ c/s) en faisant varier le champ H_0. Chaque courbe correspond à une amplitude constante du champ de radiofréquence H_1. Pour les

fortes amplitudes de H_1, on observe l'apparition du minimum central dont l'interprétation, dans le cadre de la formule de Majorana ([9]) est bien connue. Nous avons calculé la largeur à mi-hauteur du maximum central en retranchant des ordonnées le fond plat dû à la résonance large. L'extrapolation à une valeur nulle de H_1 conduit à une largeur $\Delta\nu_0 = 28{,}8$ c/s qui correspond à un temps de relaxation $\tau_2 = 1{,}1 \,.\, 10^{-2}$ s. Cette résonance fine correspond à la résonance magnétique nucléaire de l'état fondamental 6^1S_0.

La figure 4 montre le réseau des courbes à H_1 constant de la résonance large. Pour obtenir des courbes symétriques, nous avons tracé ces résonances à champ H_0 constant ($H_0 = 46{,}8$ gauss) en faisant varier la fréquence ν du champ H_1. A l'échelle de ces courbes, la résonance fine a la minceur d'un trait vertical dont la position est indiquée par la flèche. L'extrapolation à H_1 nul fournit pour la résonance large un temps de cohérence T_e de l'ordre de $2{,}2 \,.\, 10^{-4}$ s.

Nous avons constaté que la résonance large n'existe que lorsque l'excitation et la détection se font par la raie 1850 Å.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 255.
(2) B. Cagnac, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1827.
(3) B. Cagnac, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 863; B. Cagnac et J. Brossel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 77; B. Cagnac, *Ann. Phys.*, 6, 1960, p. 467.
(4) R. D. Kaul, *Thèse*, M. I. T., 1963.
(5) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, Cambridge University Press, London, 1934; P. H. Garrett, *Phys. Rev.*, 40, 1932, p. 779.
(6) M. A. Guiochon, J. E. Blamont et J. Brossel, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1859; *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99; J. P. Barrat, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 657.
(7) W. G. Schweitzer, Jr., *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 692 et 53, 1963, p. 1055; J. Blaise et H. Chantrel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 193.
(8) K. Burns et K. Adams, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 716.
(9) E. Majorana, *Nuovo Cimento*, 9, 1932, p. 43.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la microsonde électronique à l'étude de la composition chimique des phases dans les verres de borosilicate de sodium.* Note (*) de MM. **Thach-Lan Tran** et **Claude Sella**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

On sait que l'analyse ponctuelle à l'aide de sonde électronique a rendu de nombreux services à l'étude des ségrégations et précipitations dans les alliages métalliques. Nous avons appliqué cette technique à l'analyse des compositions des phases dans les verres de borosilicate de sodium, et nous rendons compte ici des premiers résultats obtenus.

Il est connu que certains verres, en particulier des verres de borosilicates alcalins soumis à un traitement thermique convenable, présentent des hétérogénéités de structure très nettes dues à une séparation de phases. L'examen au microscope électronique des répliques des surfaces de fracture faites sous vide de tels verres montre que leur structure n'est pas homogène et est composée de domaines d'aspect granulaire et de domaines n'ayant pas de structure apparente. Les dimensions de ces domaines varient avec les conditions de traitement thermique et peuvent atteindre plusieurs microns. Nous avons dans une étude antérieure [(1), (2)] déterminé la composition chimique de ces domaines par une méthode d'attaque chimique sélective des échantillons d'un verre composé de 70 % de SiO_2, de 26 % de B_2O_3 et de 4 % de Na_2O qui avaient été traités thermiquement à des températures différentes et pendant des temps différents.

Nous avons trouvé que quelles que soient la température et la durée du traitement thermique, la phase sans structure apparente est composée de 82,5 % de SiO_2, de 16,5 % de B_2O_3 et de 0,8 % de Na_2O. Les domaines à structure granulaire fine (200 Å) sont constitués de deux microphases, l'une étant du tétraborate de sodium ($4B_2O_3.Na_2O$) soluble dans de l'acide chlorhydrique dilué, l'autre de la silice insoluble. Ces deux microphases peuvent se séparer à leur tour de façon nette si l'on traite de nouveau le verre à 550°C pendant un temps suffisant. Ceci est illustré par les figures 1 et 2. La figure 1 représente la surface de fracture faite sous vide d'un échantillon de verre ayant la composition centésimale suivante : SiO_2, 64%; B_2O_3, 30,5 %; Na_2O, 5 % et maintenu en température à 700° pendant 195h. On y observe des domaines à structure granulaire fine dont certains ont plusieurs microns de dimensions. Si l'on réchauffe l'échantillon précédent à 550°C pendant 165 h, on constate une nette séparation de phases à l'intérieur des anciens domaines à structure granulaire (*fig.* 2) : la granulation fine de quelque 200 Å observée dans les microphases de la figure 1 a disparu et est remplacée par des nodules d'environ 1200 Å.

Le fait que la composition des phases paraisse indépendante de leurs dimensions et que celles-ci puissent atteindre plusieurs microns nous a

incités à utiliser la technique de microanalyse par émission de rayons X pour vérifier les résultats obtenus par la méthode d'attaque sélective et d'analyse chimique. On sait tout l'intérêt que présente cette méthode d'analyse ponctuelle dans l'étude des ségrégations, précipités ou inclusions dans les alliages métalliques. Mais à notre connaissance, elle n'a pas encore été appliquée à l'étude des ségrégations dans les verres. Il est donc intéressant de voir ce qu'on peut attendre d'une telle méthode dans l'étude des verres.

Le verre utilisé pour ce travail a la composition centésimale moyenne suivante : SiO_2, 64 %; B_2O_3, 30,5 %; Na_2O, 5 %. Des analyses comparatives ont été faites au moyen de deux microsondes de marques différentes. Comme la composition superficielle des verres peut être modifiée par le polissage mécanique ou par le polissage au feu ([3]), il est nécessaire d'analyser le verre par sa surface de fracture. Celle-ci est recouverte d'une couche de carbone de quelques centaines d'angströms afin d'éliminer les effets des charges électriques. Le pouvoir de résolution de l'appareil étant de l'ordre du micron, nous ne pouvons étudier que des échantillons dans lesquels les domaines de phase ont des dimensions supérieures au micron. L'échantillon analysé est traité à 700° pendant 195 h; parmi les éléments constituants du verre, nous ne pouvons doser que le silicium qui est l'élément le plus lourd. Sa raie K_α est excitée par des électrons accélérés par une tension de 15 kV. Pour tenir compte de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon, nous avons pris comme étalon le verre brut de coulée n'ayant subi aucun traitement thermique et de même composition chimique globale. Il est parfaitement homogène à l'échelle du micron et sa teneur en SiO_2 bien connue est intermédiaire entre celles des différentes phases. La surface de fracture du verre étalon est recouverte d'une couche de carbone identique à celle qui recouvre la surface de l'échantillon analysé.

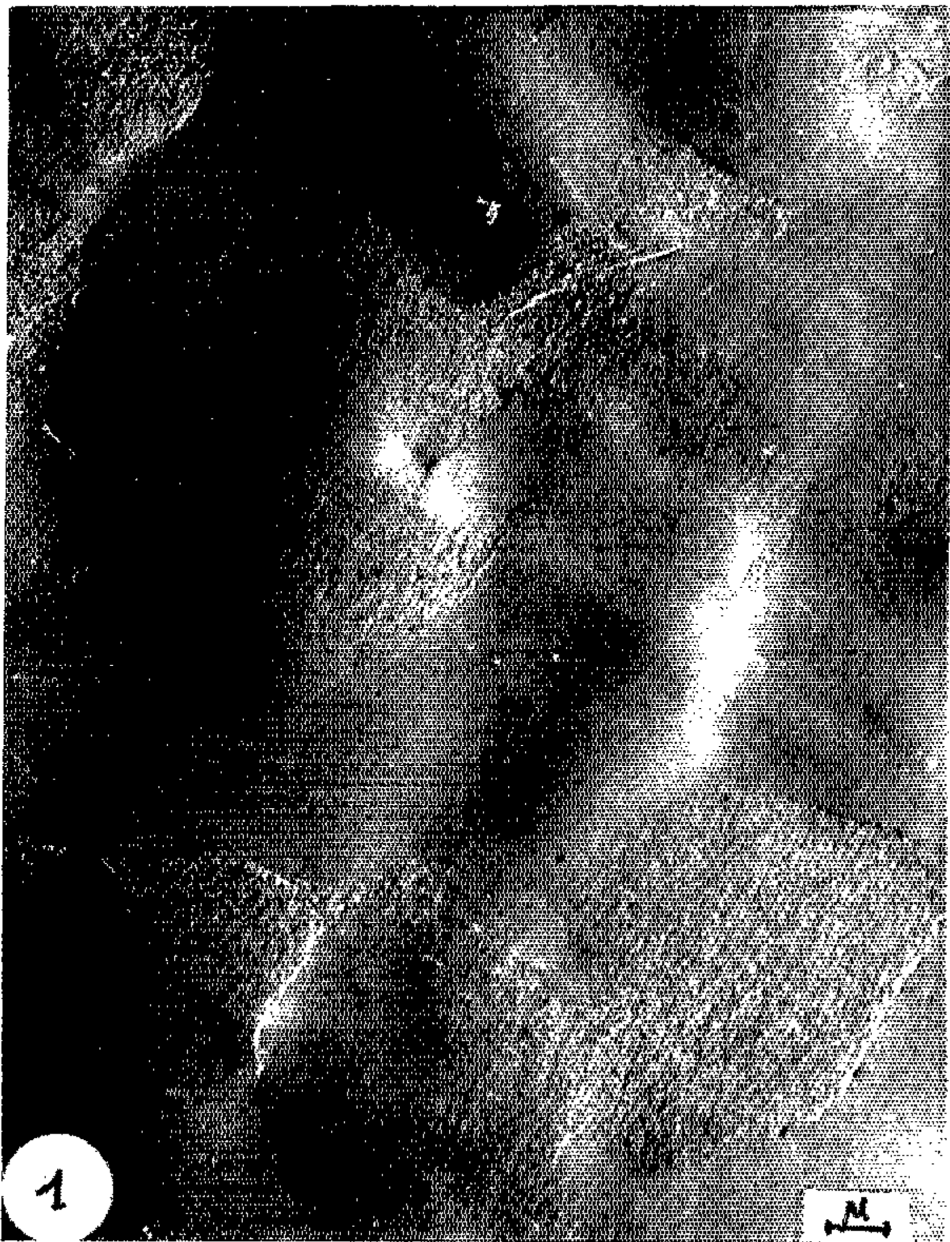
La variation de concentration en SiO_2 dans le verre traité est montrée sur la figure 3 qui est l'image normale formée à l'aide d'un signal proportionnel au nombre d'électrons absorbés par l'échantillon. L'absorption étant plus importante pour les éléments les plus légers, les parties les

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Micrographie électronique de la réplique directe (C + Pt) d'une surface de fracture faite sous vide d'un échantillon de borosilicate maintenu en température à 700°C pendant 195 h.

Fig. 2. — Micrographie électronique de la réplique directe d'une surface de fracture faite sous vide d'un échantillon de borosilicate maintenu en température d'abord à 700°C pendant 195 h, puis à 550° pendant 165 h.

Fig. 3. — Image électronique d'une surface de fracture d'un verre identique à celui de la figure 1. Cette image est obtenue à la microsonde et formée au moyen des électrons absorbés par l'échantillon.


1
μ


2
μ


3
10 μ

plus claires de la figure 3 correspondent aux domaines les plus riches en B_2O_3 et Na_2O et donc les plus pauvres en silice. La figure 4 reproduit un enregistrement de la variation de l'intensité du rayonnement X le long d'une ligne droite, l'échantillon se déplaçant sous le faisceau électronique à la vitesse de 10 μ/mn.

En première approximation, on peut admettre que le rapport du maximum de l'intensité sur cette courbe à l'intensité du rayonnement émis par le verre étalon est égal au rapport des concentrations en silicium dans la phase riche en silice et dans le verre brut de coulée. De l'intensité

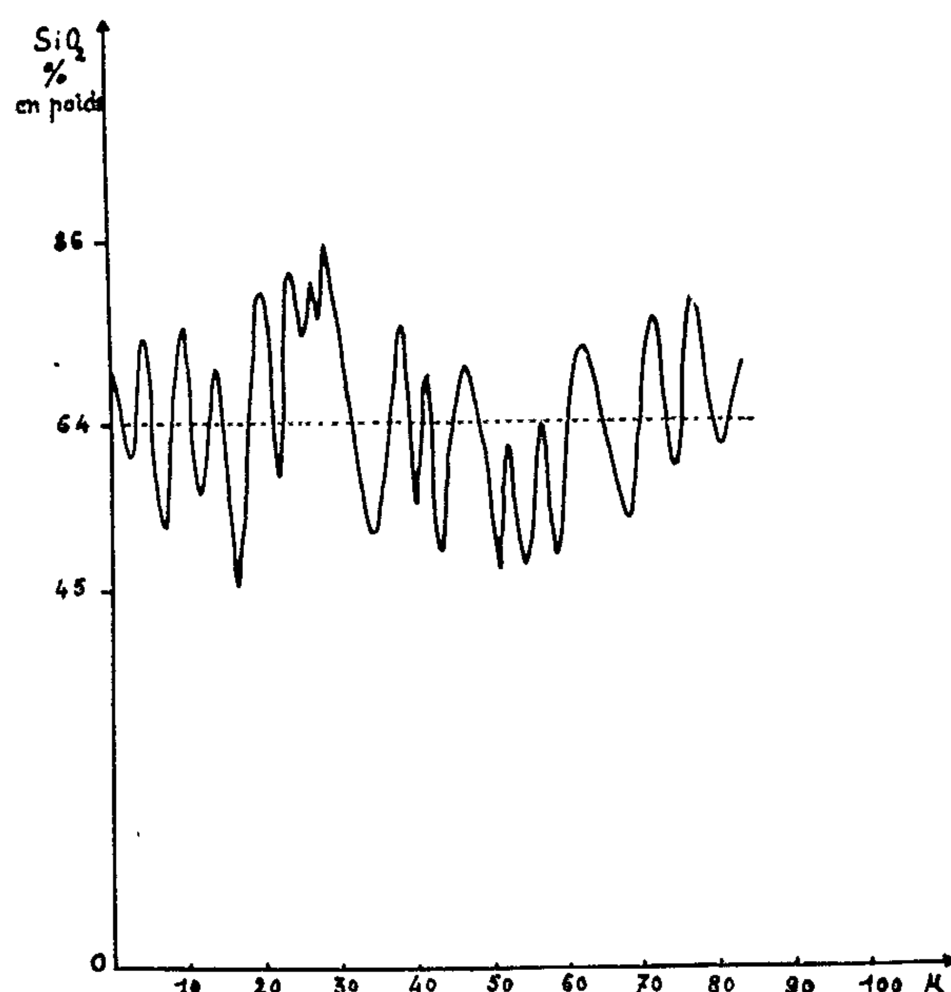


Fig. 4. — Variation de l'intensité de la raie K_α du silicium le long d'une ligne droite dans le cas d'un verre identique à celui représenté par la figure 1. En pointillé, est représentée l'intensité moyenne relative au verre témoin.

minimale, on déduit la concentration en silice dans la phase d'aspect granulaire. En pratique, pour le dosage, nous procédons par comptage en amenant l'échantillon dans les positions correspondant aux maximums ou aux minimums d'intensité. Dans ces conditions, on trouve les résultats suivants : 86 % de SiO_2 dans la phase sans structure apparente et 49 % dans les domaines à structure granulaire, tandis que par attaque sélective et analyse chimique on obtient 83 et 36 % respectivement.

On voit donc que la concentration en SiO_2 dans la phase sans structure apparente trouvée par analyse à la sonde électronique est très voisine de celle obtenue par analyse chimique. L'écart entre ces valeurs est inférieur à l'erreur expérimentale (5 %). Par contre, pour les domaines d'aspect granulaire, la différence des concentrations trouvées par les deux méthodes dépasse de beaucoup la précision des dosages. Ceci est dû partiellement à l'évaporation de l'oxyde de sodium sous l'impact du faisceau d'électrons.

De plus, il est possible que le volume de verre soumis au bombardement électronique soit plus grand ou plus profond que le volume du domaine à structure granulaire analysé de telle sorte que l'intensité du rayonnement X enregistrée provient en partie d'une zone plus riche en SiO_2 que le domaine analysé. S'il en est ainsi et si l'analyse par émission de rayons X ne donne pas la concentration exacte en SiO_2, elle confirme cependant nos conclusions antérieures (1) à savoir que les domaines à structure granulaire ne sont pas composés uniquement de borate de sodium mais contiennent également un certain pourcentage de silice.

En conclusion, cette étude nous a permis de confirmer les résultats obtenus par attaque chimique sélective. La méthode d'analyse ponctuelle serait très utile dans le cas où l'on ne pourrait pas faire d'attaque chimique sélective (silicate binaire par exemple). Pour arriver à une meilleure précision d'analyse, il y aura lieu de chercher à mieux connaître le problème de la pénétration des électrons dans le verre et à préciser les corrections d'absorption et de fluorescence à effectuer.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) T. L. TRAN et C. SELLA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3063.
(2) C. SELLA, T. L. TRAN, M. NAVEZ et J.-J. TRILLAT, *Silicates Ind.*, 29, 1964, p. 15.
(3) M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 257, 1964, p. 4183.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,*
52, *boulevard de la Villette, Paris*
et *Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques,*
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrométrie infrarouge d'aluminates de calcium hydratés*. Note (*) de MM. **Guy Emschwiller**, **Lucien Henry**, **Clément Troyanowsky** et **Jean Volant**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude par spectrométrie infrarouge a porté sur divers aluminates de calcium hydratés, soumis, soit à une déshydratation à la température ambiante, soit à des échanges avec de la vapeur d'eau lourde. Elle a permis de préciser le rôle de l'eau et de distinguer, en particulier, l'eau moléculaire de l'eau chimiquement combinée. Des différences d'accessibilité ont pu aussi être mises en évidence.

Nous avons abordé l'étude par spectrométrie infrarouge de divers aluminates de calcium hydratés et du monocarboaluminate de calcium hydraté. Nous sommes partis des composés définis suivants ([1]) :

— *aluminate monocalcique* : CaO, Al_2O_3, $10\,H_2O$;
— *aluminate dicalcique* : $2\,CaO$, Al_2O_3, $8\,H_2O$;
— *aluminate tricalcique* : $3\,CaO$, Al_2O_3, $6\,H_2O$;
— *aluminate tétracalcique* : $4\,CaO$, Al_2O_3, $13\,H_2O$;
— *monocarboaluminate de calcium* : $3\,CaO$, Al_2O_3, $CaCO_3$, $11\,H_2O$.

Nous nous sommes proposé de rechercher d'abord quels enseignements peuvent être apportés en ce qui concerne le rôle de l'eau, qui peut être combinée chimiquement sous forme d'hydroxydes ou se trouver associée sous forme moléculaire sans transformation chimique véritable.

Les produits ont été soumis à deux types de traitements, savoir :

1° Déshydratation isotherme, à la température ambiante, dans des cloches en présence d'anhydride phosphorique et sous pression réduite;

2° Échange avec de la vapeur d'eau lourde, maintenue non saturante pour éviter tout risque de condensation.

Dans les deux cas, les variations des spectres ont été suivies en fonction, soit du degré de déshydratation, soit du taux de deutériation. Les produits à examiner étaient broyés en présence, soit d'halocarbone (polytrifluorochloroéthylène), soit de vaseline de consistances convenables et les pâtes étalées entre deux lames de fluorure de calcium ou de chlorure de sodium polies à la frange. Toutes les substances étudiées étant sensibles à l'action de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, les manipulations ont toujours été effectuées dans une boîte à gants, en atmosphère contrôlée.

1. *Essais de déshydratation* ([2]). — L'aluminate tricalcique n'est pas déshydraté à la température ambiante, même si on l'abandonne longtemps dans le vide phosphorique. Son spectre demeure inchangé; il présente une bande de valence des hydroxyles relativement fine; la bande de déformation de l'eau est à peine perceptible, de telle sorte qu'on doit

conclure que les six molécules d'eau se trouvent combinées sous forme d'hydroxydes.

Par contre, les autres aluminates et le monocarboaluminate sont susceptibles d'être en partie déshydratés. Ils présentent tous, au départ, un ensemble de bandes de valence de l'eau et des hydroxyles plus ou moins large, ainsi que la bande de déformation de l'eau. L'importance relative de cette dernière va décroissant au fur et à mesure que se poursuit la déshydratation; cette bande peut aller jusqu'à disparaître pour des teneurs en eau suffisamment abaissées, correspondant environ à cinq molécules d'eau par molécule d'alumine pour l'aluminate dicalcique, sept pour l'aluminate tétracalcique, huit pour le monocarboaluminate. Il faut donc penser que, pour ces teneurs, toute l'eau restante est combinée sous forme d'hydroxydes, tandis que les molécules d'eau enlevées devaient se trouver liées de façon plus ou moins lâche, mais non chimiquement combinées.

Le comportement de l'aluminate monocalcique se révèle différent. Par déshydratation prolongée, la teneur en eau a pu être diminuée jusqu'à être inférieure à 2,7 molécules d'eau par molécule d'alumine, sans que disparaisse la bande de déformation de l'eau; cependant, l'importance relative de cette bande diminue ici encore progressivement et l'on calcule, par extrapolation, qu'elle devrait disparaître pour une teneur en eau correspondant à deux molécules par molécule d'alumine.

L'attitude particulière de l'aluminate monocalcique se manifeste aussi par le fait que les bandes de valence de l'eau et des hydroxyles sont à peine modifiées au cours de la déshydratation. Il en va tout autrement pour l'aluminate dicalcique, l'aluminate tétracalcique et le monocarboaluminate; tandis que disparaît, à 1620 cm^{-1}, la bande due à la vibration de déformation angulaire de l'eau, l'absorption devient considérablement moindre dans la région comprise entre 3 200 et 2 800 cm^{-1}. Les bandes de fréquences plus élevées (domaine s'étendant jusqu'à 3 700 cm^{-1}), qui sont également plus fines, diminuent relativement moins vite. Signalons que ces bandes de fréquences plus élevées, qui correspondent aux vibrations des hydroxyles, sont fortement modifiées au cours de la déshydratation dans le cas du monocarboaluminate.

2. *Essais de deutériation.* — Les essais de deutériation ont été effectués à la température ambiante en ayant recours à deux techniques distinctes. Dans la première, on assurait un contact permanent, plus ou moins prolongé, entre le produit et la vapeur d'eau lourde, de telle sorte que l'atmosphère s'enrichissait progressivement en eau légère échangée; dans la seconde, la phase gazeuse était pompée rapidement, à intervalles de temps réguliers, au moyen d'une pompe à palettes, afin d'éliminer périodiquement la vapeur d'eau libérée.

On retrouve ici un comportement particulier de l'aluminate tricalcique, qui résiste à peu près totalement à tout échange, même après contact prolongé avec la vapeur d'eau lourde.

En revanche, tous les autres produits peuvent être deutériés de façon poussée et l'on a pu atteindre des taux de deutériation allant jusqu'à 98 %. Les pompages périodiques ont pour effet d'accélérer considérablement les échanges dans le cas des aluminates mono-, di- et tétracalciques, alors que l'accélération est beaucoup moins importante avec le monocarboaluminate.

Au fur et à mesure que les deutériations progressent, l'ensemble des bandes de valence de H_2O et HO diminue d'importance, mais il subsiste toujours une série de bandes résiduelles d'élongation des HO, dont les maximums sont très nets; il en est de même pour l'aluminate monocalcique, alors qu'aucun changement comparable ne se manifestait au cours des déshydratations. On peut penser que ces bandes résiduelles fines sont celles des hydroxyles des corps étudiés dans les parties les mieux cristallisées. La bande de déformation de l'eau légère va, par contre, s'atténuant jusqu'à disparaître. Corrélativement, on voit apparaître et se développer les bandes de valence de D_2O et DO et la bande de déformation de l'eau lourde. C'est d'ailleurs l'étude quantitative des intensités relatives des bandes dues à l'eau lourde ou à l'eau légère qui nous a permis d'évaluer approximativement les taux de deutériation.

Le fait que la deutériation s'accompagne d'une modification progressive de la forme des bandes de valence témoigne que les échanges sont, dans une certaine mesure, sélectifs. La région correspondant aux fréquences les plus faibles est la plus rapidement touchée; ainsi, l'eau chimiquement non combinée est la plus aisément échangée, bien qu'il y ait aussi échange simultané d'eau chimiquement combinée. Cela est particulièrement sensible dans le cas du monocarboaluminate, pour lequel, dans les conditions de nos expériences, la deutériation s'effectue le plus lentement. Une évolution des spectres, après arrêt des expériences d'échange, a pu être mise en évidence dans le cas du seul monocarboaluminate, certains maximums s'accusant alors que d'autres s'estompent. Ainsi des changements sont susceptibles de se produire dans les modes d'affectation de l'eau lourde après interruption de la deutériation.

Au total, indépendamment de ce qu'il y a de l'eau combinée chimiquement et de l'eau non combinée, les changements de forme des bandes conduisent à penser qu'il y a encore des subdivisions à établir, le rôle de l'eau pouvant être différent suivant les sites et certains sites se prêtant mieux aux échanges que d'autres.

Il importe de souligner que, indépendamment des informations qu'ils sont susceptibles d'apporter en ce qui concerne le rôle et les attributions de l'eau, les essais de deutériation permettent de mettre nettement en évidence des différences d'accessibilité. L'accessibilité à l'eau lourde est pratiquement nulle dans le cas de l'aluminate tricalcique, cubique, qui présente une structure compacte. La facile accessibilité à l'eau lourde des autres aluminates hydratés est compatible avec l'existence d'une

structure feuilletée; il en est de même pour le monocarboaluminate, cependant moins aisément accessible.

Signalons enfin que les études de résonance magnétique nucléaire sont de nature à permettre des différenciations dans le comportement des protons. Quelques expériences préliminaires nous ont permis de reconnaître que la résonance protonique révèle une mobilité très faible des protons dans le cas de l'aluminate tricalcique, qui ne renferme que de l'eau combinée sous forme d'hydroxydes, une mobilité très grande, par contre, dans le cas de l'aluminate monocalcique dont la majeure partie de l'eau doit se trouver à l'état non chimiquement combiné.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) Tous les échantillons de ces produits ont été préparés au Laboratoire de recherches des Ciments Lafarge, à La Jonchère.

(2) *Cf.* G. Emschwiller, L. Henry, R. Rabot et Mlle M.-T. Mounier, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 419.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Essai de corrosion électrochimique en milieu sulfurique d'aciers inoxydables.* Note (*) de M. **Jean de Becdelièvre**, Mme **Anne-Marie de Becdelièvre** et M. **Clément Courty**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une solution normale d'acide sulfurique circule, à 25°C, à la surface d'un échantillon d'acier inoxydable de 1 cm² de surface, disposé horizontalement dans une cellule d'électrolyse en téflon [1]. Un potentiostat impose, à l'échantillon, un potentiel croissant à la vitesse de 500 mV/h, depuis — 1050 jusqu'à + 1200 mV, par rapport à une électrode à sulfate mercureux.

L'oxygène dissous influant sur la corrosion, on soumet la solution à un barbotage préalable de ce gaz pendant 2 h et on le maintient ensuite pendant toute la durée des mesures. La teneur, mesurée par potentiométrie [2], est de 15 mg/l. Par barbotage d'azote dans les mêmes conditions on a pu, dans d'autres essais, ramener la teneur en oxygène à moins de 1 mg/l.

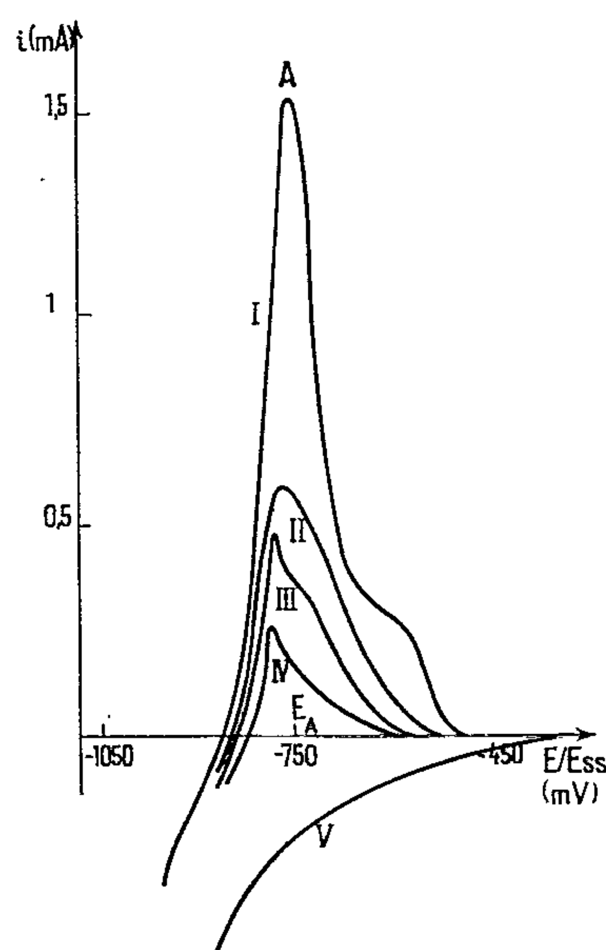


Fig. 1.

Chaque échantillon est poli sur abrasif au carborundum sous courant d'eau, puis sur alumine de finesse croissante. On termine par un polissage électrolytique en milieu phosphorique-sulfurique et l'on contrôle l'aspect de la surface au microscope, puis un traitement cathodique à forte densité de courant (400 mA/cm²) fait disparaître toute trace d'oxydation superficielle, ou de passivation du métal, qu'aurait pu provoquer le polissage.

Les échantillons, disques d'acier inoxydable du type 18/8 ont la composition suivante ([3]) :

Nos	C.	Si.	Mn.	Ni.	Cr.	Mo.	P.	S.	Ti.
I......	0,008	0,31	0,37	12,35	17,77	Tr	0,008	0,008	–
II.....	0,12	0,50	0,50	9,84	17,68	0,12	–	–	–
III.....	0,071	0,58	0,56	9,70	17,90	0,22	–	–	–
IV.....	0,060	0,47	0,96	9,77	18,37	0,31	–	–	0,64

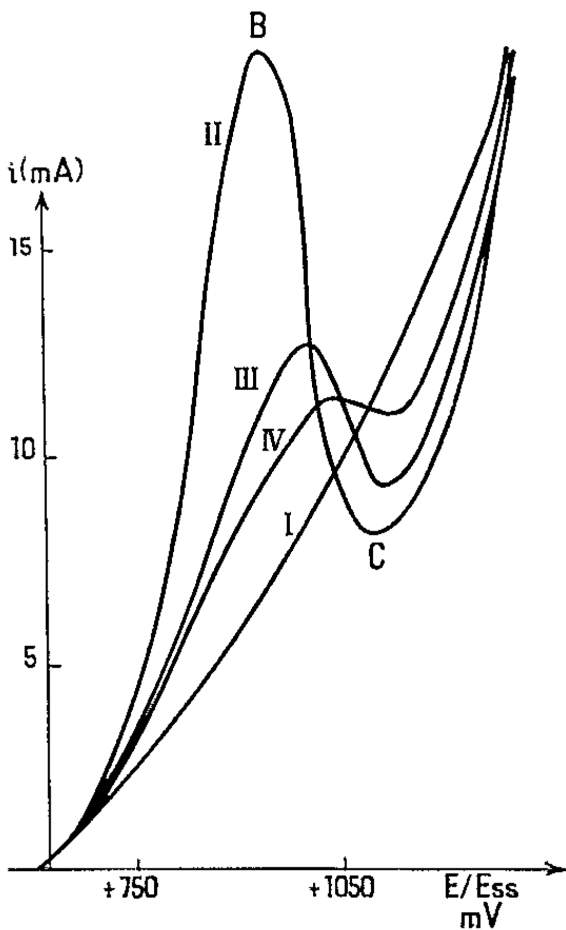


Fig. 2.

Les courbes obtenues pour les quatre types d'acier sont données par les figures 1 et 2.

Les potentiels responsables des points remarquables A, B, C sont très reproductibles; leur définition dépend du polissage de la surface : ainsi, on obtient un maximum anodique très aplati à la suite du seul polissage

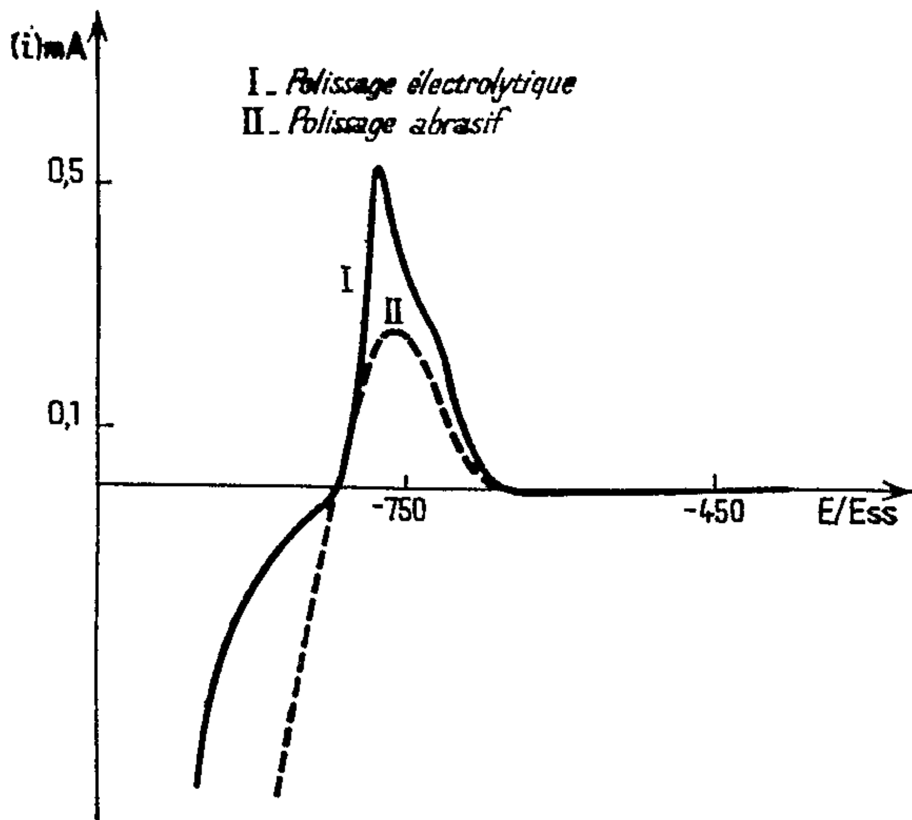


Fig. 3.

mécanique de l'échantillon (*fig.* 3); on peut voir aussi l'aspect différent de la courbe cathodique dans ce cas.

Le molybdène, même en faible proportion, abaisse l'intensité maximale du courant de corrosion avant passivation et déplace le potentiel E_A vers des valeurs plus négatives ([4]).

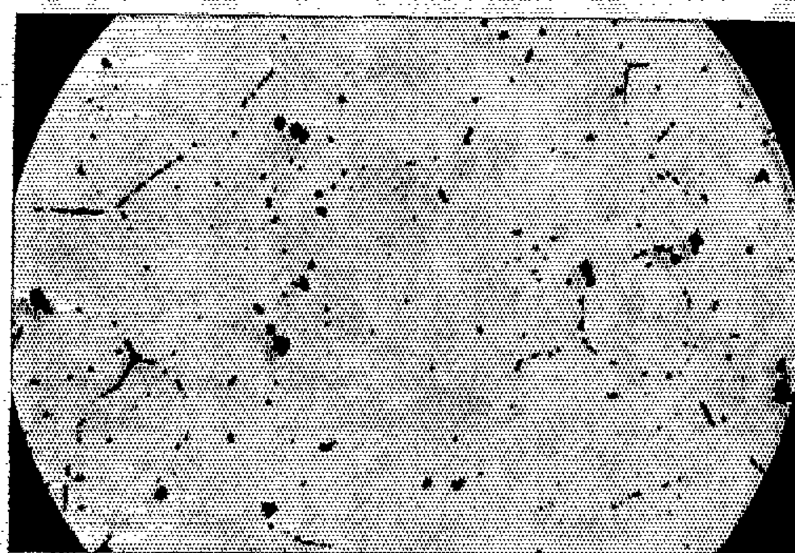


Fig. 4. — G × 200.

Dans la zone de transpassivité, c'est la teneur en carbone et la vitesse de variation du potentiel qui sont les facteurs principaux (*fig.* 2, points B et C). Un seul des quatre aciers (n° I) ne donne très faiblement ce phénomène qu'à partir d'une vitesse de variation du potentiel de 1 V/mn [([5]), ([6])].

Dans la technique potentiocinétique l'échantillon étant soumis à une variation de potentiel linéaire dans le temps, on peut être loin de l'équi-

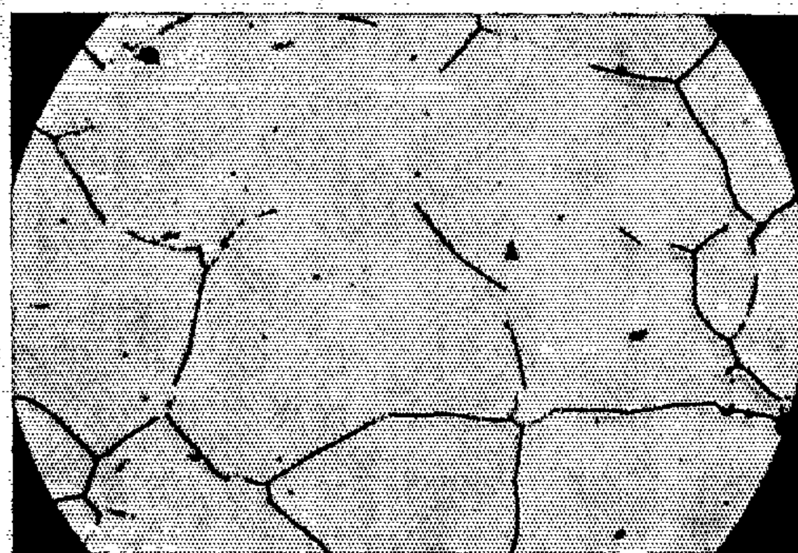


Fig. 5. — G × 200.

libre, aussi nous avons doublé ces essais par un enregistrement du potentiel de l'échantillon, à intensité nulle, en l'abandonnant dans la cellule à l'action de la solution sulfurique (15 mg d'oxygène par litre).

Les aciers I, III, IV, hypertrempés ou recuits, ont pris au bout de quelques heures un potentiel de l'ordre de — 400 mV par rapport à l'électrode à sulfate mercureux. Cette valeur était atteinte, soit par croissance du potentiel de l'échantillon qui se passivait, soit par décroissance : une couche instable en milieu sulfurique s'étant formée lors du polissage

électrolytique. Pour ces trois types, la passivation paraît stable : une polarisation fortement cathodique détruit la passivité qui se rétablit spontanément dans la solution d'essai; un examen au microscope n'a

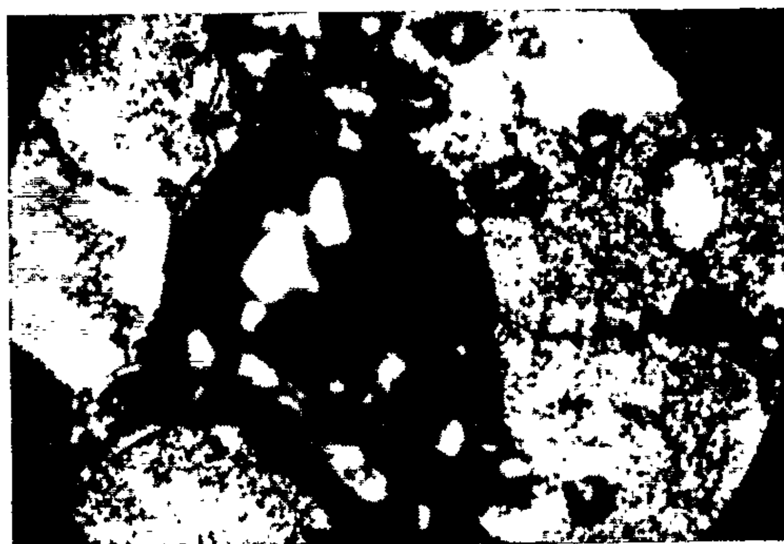


Fig. 6. — G × 200.

montré au bout de 30 h que des traces, très faibles, de corrosion aux joints des grains (*fig.* 4).

L'échantillon n° II à forte teneur en carbone déjà attaqué par le polissage électrolytique (*fig.* 5), soumis au même essai, a pris un potentiel voisin de — 700 mV sans se stabiliser, des variations périodiques l'amenant

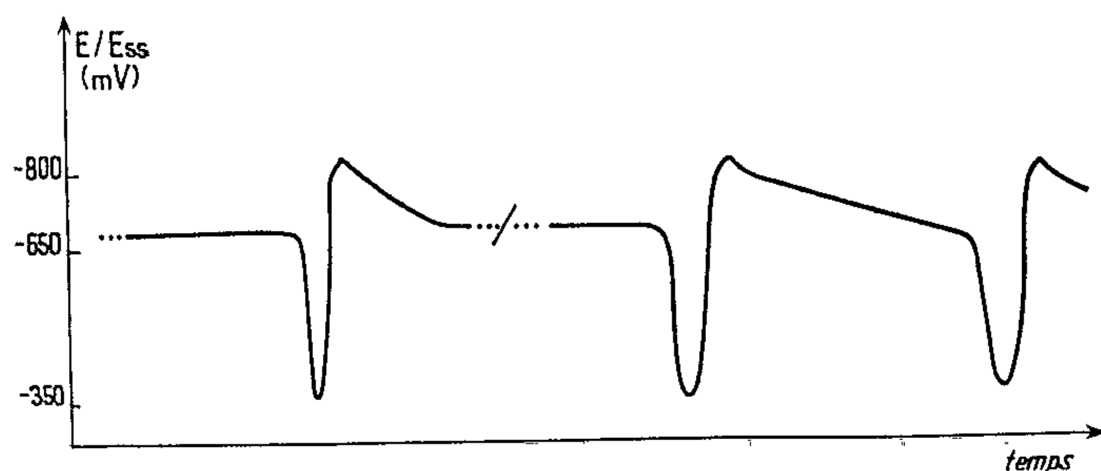


Fig. 7.

à — 400, puis à — 840 mV (*fig.* 7). Après 30 h, la surface était entièrement corrodée, une poussière de grains d'austénite la recouvrant. La corrosion a suivi le tracé des joints de grains apparus au polissage (*fig.* 5 et 6). Ici c'est le recuit de 30 mn à 700°C qui est responsable de la corrosion intergranulaire, puisque le même métal hypertrempé, et soumis au même essai, a pris un potentiel de — 400 mV et n'a subi que des traces de corrosion.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) I. GILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1961, p. 1268.
(2) A. J. VOGEL, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Londres, 3e édit., 1961.
(3) Ces échantillons nous ont été fournis par les Acieries d'Imphy.
(4) PH. BERGE, *Thèse Ingénieur Docteur*, Paris, 1960.
(5) I. EPELBOIN, M. FROMENT et PH. MOREL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2702.
(6) A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. KEDDAM et PH. MOREL, *Electroch. Acta*, 8, 1963, p. 433.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles preuves de l'existence d'une solution solide limitée dans les coprécipités « amorphes » d'oxydes hydratés de zirconium et de magnésium.* Note (*) de MM. **Jacques Livage**, **Jean Cabané** et **Charles Mazières**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude aux rayons X et par analyse thermique du vieillissement des coprécipités d'oxydes hydratés de magnésium et de zirconium, aussi bien que l'étude de la redissolution par $HClO_4$ de ces coprécipités dans les eaux mères viennent à l'appui de l'hypothèse de la formation d'une solution solide limitée dès le stade de la coprécipitation.

Nous avons déjà montré ([1]) que dans les coprécipités d'oxydes hydratés de zirconium et de magnésium, des cristaux de brucite apparaissent au-delà d'une certaine teneur du coprécipité en magnésium; au-dessous de cette limite voisine de 30 %, l'oxyde de magnésium n'existe que dans la phase amorphe contenant également la zircone. Nous avions interprété ces faits en admettant l'existence d'une solution solide limitée.

Cependant, les techniques employées (diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle) impliquaient une certaine modification du coprécipité, soit au cours du lavage et de la dessiccation préalables, soit au cours du chauffage. On pouvait donc se demander ([2]) si la non-cristallisation de la brucite au-dessous de la limite Mg/Zr = 30/70 n'était pas due à un lavage trop rapide, ou si la solution solide mise en évidence ne se formait pas au cours du chauffage plutôt qu'au moment de la coprécipitation. Aussi avons-nous imaginé les expériences suivantes qui s'affranchissent de ces objections :

Tout d'abord une étude par diffraction des rayons X de la cristallisation de la brucite au cours du vieillissement des deux coprécipités suivants qu'on a laissé vieillir soit dans l'eau distillée, soit dans les eaux mères : l'un est défini par le rapport Mg/Zr = 40/60; au bout du temps minimal nécessaire au lavage et au séchage, soit quelques heures, nous observons sans contestation possible les raies de diffraction de la brucite. L'autre est défini par Mg/Zr = 20/80; nous n'observons en aucun cas la cristallisation de la brucite, même pour des vieillissements allant jusqu'à six mois. Ceci semble confirmer qu'il y a bien une discontinuité dans les processus de cristallisation de la brucite au sein des coprécipités suivant qu'on passe d'un côté ou de l'autre de la frontière définie par Mg/Zr = 30/70.

La deuxième expérience consiste à étudier la redissolution d'un coprécipité au sein même des eaux mères où il s'est formé : la redissolution des hydroxydes étant un phénomène assez lent, nous avons préparé simultanément une vingtaine de coprécipités identiques dans lesquels nous avons versé respectivement des quantités croissantes d'acide perchlorique (choisi parce qu'il ne forme pas de complexe avec le zirconium). Nous avons au bout de temps variables (5 h, 1 j, 2 j et 4 jours) d'une part mesuré le pH

des solutions, et d'autre part dosé le magnésium dissout. La concentration des divers réactifs était de 0,1 M. Les courbes suivantes ont été obtenues :

1. Redissolution d'un précipité de zircone pure. Elle s'effectue à un pH inférieur à zéro, ce qui fait que nous ne pouvons pas l'observer. La courbe 1 représente donc uniquement la neutralisation de l'excès de soude.

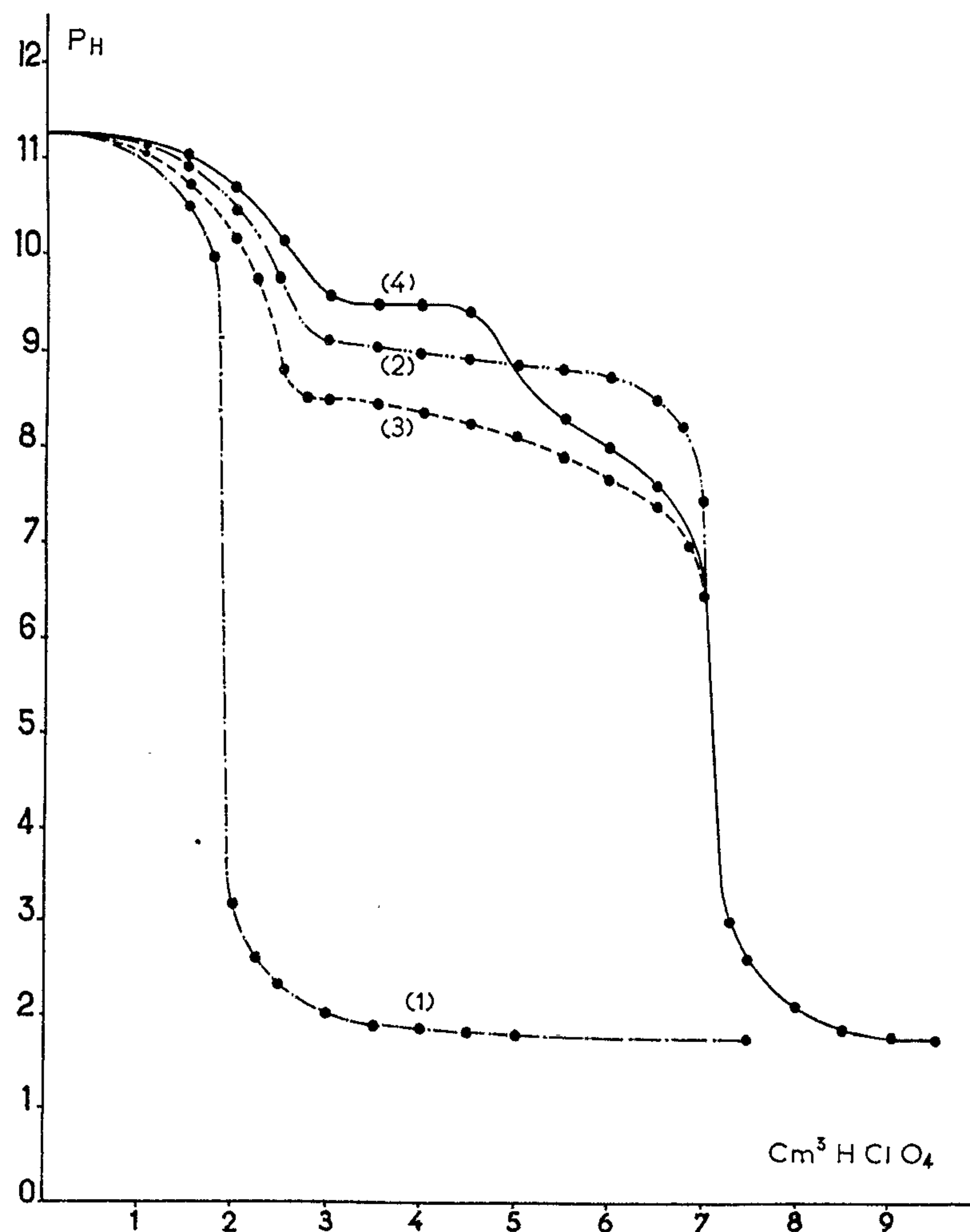


Fig. 1 à 4.

Redissolution par $HClO_4$ 0,1 M :
(1) d'un précipité de « zircone » pure;
(2) d'un précipité de « brucite » pure;
(3) d'un coprécipité Mg/Zr = 20/80;
(4) d'un coprécipité Mg/Zr = 50/50.

2. Redissolution d'un précipité de brucite pure. Nous avons d'abord neutralisation d'un excès de soude, puis un palier vers pH 9 qui correspond à la dissolution de la brucite.

3. Redissolution d'un coprécipité Mg/Zr = 20/80. La dissolution du magnésium ne commence ici que vers pH 8,5 et se termine vers pH 7. Ceci joint à la forme très arrondie de la courbe, peut signifier que les

ions Mg^{++} sont retenus dans la zircone amorphe et qu'ils sont en quelque sorte « extraits » de cette phase solide par $HClO_4$.

4. Redissolution d'un coprécipité Mg/Zr = 50/50. Nous observons ici un premier palier à pH 9,5 qui correspond à la redissolution de la moitié du magnésium total. Une étude aux rayons X et à l'analyse thermique différentielle fait sur le précipité après diverses additions de $HClO_4$, nous a permis de vérifier qu'il s'agissait bien de la dissolution du magnésium « libre ». On observe en effet la présence de brucite dans le précipité jusqu'au palier, après quoi elle disparaît. Notons aussi que cet hydroxyde de magnésium se dissout à un pH plus élevé que la brucite pure. Ceci indique qu'il est moins bien cristallisé; les raies de diffraction sont d'ailleurs plus larges. Après ce premier palier nous avons une chute de pH suivie d'une seconde anomalie vers pH 8, qui traduit la dissolution du reste du magnésium (reste correspondant effectivement à la limite Mg/Zr = 30/70) et qui rappelle beaucoup la courbe 3. Ces résultats viennent donc à l'appui de notre hypothèse selon laquelle, dès la coprécipitation, il existe deux variétés d'oxyde de magnésium, la première identifiable à la brucite, la seconde retenue dans la zircone amorphe.

Les tracés reproduits ici correspondent à des coprécipités vieillis 18 h; mais nous avons réalisé des expériences avec des vieillissements allant de quelques heures à quelques jours. L'ensemble des résultats se conserve, les pH de redissolution diminuant quand le vieillisement augmente.

Nous avons enfin pu faire l'observation suivante concernant la redissolution du zirconium : considérons le coprécipité Mg/Zr = 20/80 (courbe 3); si après avoir dissout tout le magnésium nous continuons à ajouter de l'acide, le zirconium se dissout à son tour dès qu'on atteint pH 2, alors que les précipités de zircone pure se dissolvent au-dessous de pH 0. Par contre, si après avoir dissout le magnésium, nous attendons 24 h avant d'ajouter l'acide, l'oxyde de zirconium se comporte comme un précipité de zircone pure. Parallèlement, une analyse thermique différentielle réalisée sur ce coprécipité d'où l'on a extrait le magnésium, nous montre que cette « zircone » cristallise environ 100°C plus haut que la zircone pure. Nous pensons donc qu'en repassant en solution, le magnésium laisse un réseau de zircone particulièrement désorganisé, mais sujet à un perfectionnement dans le temps (vieillissement).

En conclusion, nous estimons que l'ensemble de ces expériences complète un faisceau de preuves en faveur de l'existence d'une solution solide limitée au sein du coprécipité amorphe d'oxydes hydratés de zirconium et de magnésium, et ceci dès le stade de la coprécipitation.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

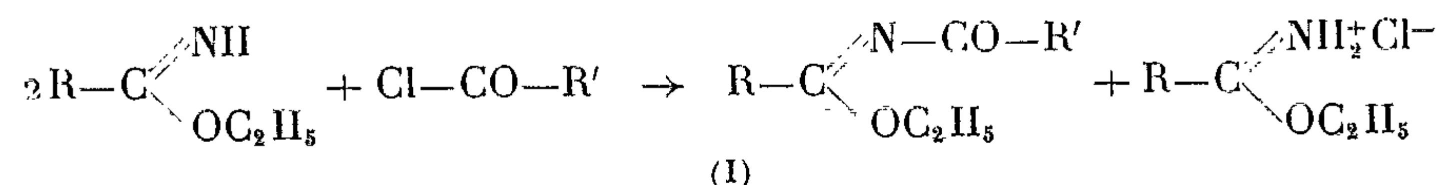
(1) J. LIVAGE et CH. MAZIÈRES, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 914.
(2) G. MONTEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2993.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie minérale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des hydrazines sur les dérivés acylés des iminoéthers.* Note (*) de MM. **Bel-Gacem Baccar** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

On montre que les hydrazines substituées réagissent sur les dérivés acylés des iminoéthers en donnant soit des amidrazones substituées, soit des triazoles-1.2.4 substitués en 1 (ou 2).3.5.

Les dérivés acylés des iminoéthers (I) s'obtiennent par action, à froid, d'une mole de chlorure d'acide sur deux moles d'iminoéther en solution dans l'éther anhydre [1] :



Les propriétés chimiques de ces dérivés étant peu connues, nous nous sommes proposés d'étudier leur action sur des hydrazines substituées.

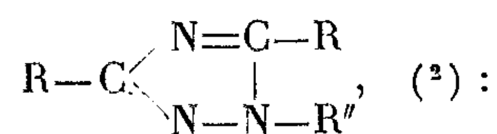
Les dérivés N, N-disubstitués de l'hydrazine réagissent sur les dérivés acylés des iminoéthers (I) pour donner des amidrazones trisubstituées (II), [$R = C_6H_5$; $R' = CH_3$, C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9, $C_{15}H_{31}$, C_6H_5, pyridyl-3] (tableau I).

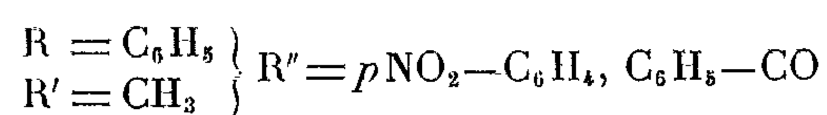
Par contre les dérivés monosubstitués de l'hydrazine conduisent à des triazoles-1.2.4 substitués selon le type (IV *a*) ou (IV *b*). Diverses constatations permettent de supposer qu'on obtient des triazoles du type (IV *a*) :

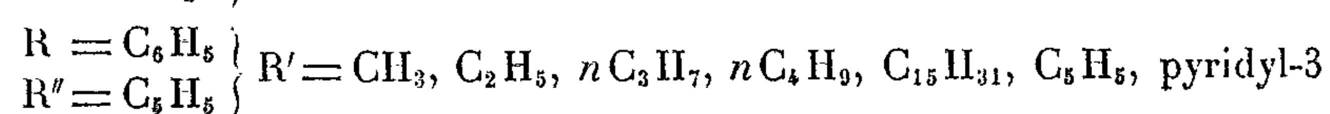
1° L'action de la N-méthyl, N-phénylhydrazine montre que le groupement NH_2 réagit sur le groupement iminoéther, avec élimination d'éthanol, et non sur le carbonyle; le passage par (III *c*) est donc peu vraisemblable.

2° Les dérivés N, N'-disubstitués de l'hydrazine (R—NH—NH—R') ne réagissent pas, même à température élevée, sur les dérivés acylés (I) : la réaction donnant des composés du type (III *b*) est donc peu probable (tableau I).

3° Les composés obtenus par action de (I) sur des dérivés monosubstitués de l'hydrazine sont identiques aux triazoles préparés par oxydation des H-3.4 triazolines-1.2.4 substituées en 2.3.5 :

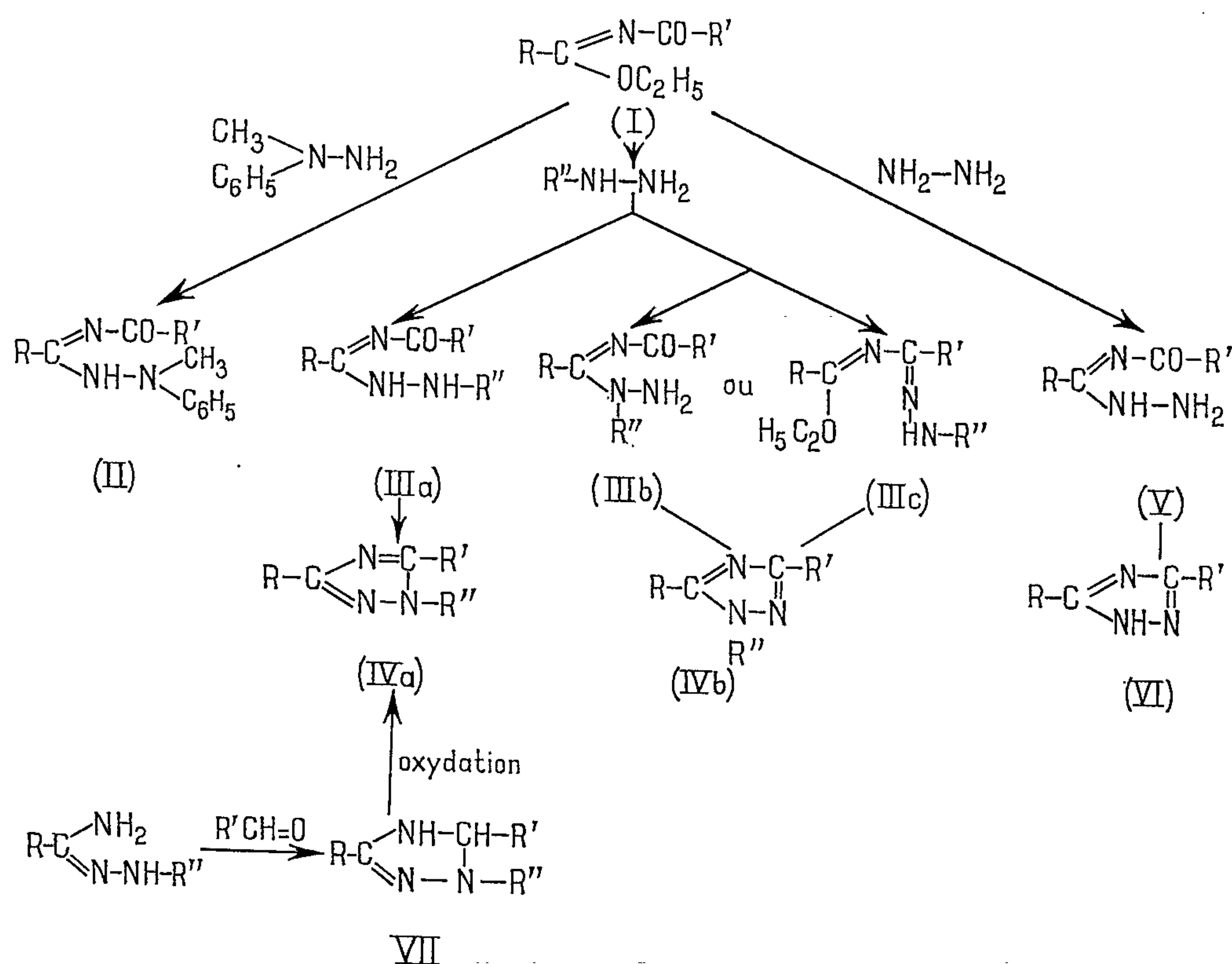






L'action de l'hydrazine, plus complexe, semble conduire, entre autres, à des triazoles-1.2.4 substitués en 3.5 (VI).

TABLEAU I.



Partie préparative. — *a. Action de la* N-*méthyl,* N-*phénylhydrazine sur les dérivés acylés* (I). — On ajoute lentement et en agitant 0,01 mole de N-méthyl-N-phénylhydrazine à 0,01 mole de dérivé acylé (I). La réaction est exothermique et instantanée. Le précipité jaune obtenu est recristallisé deux ou trois fois dans le méthanol ou l'éthanol absolu et séché sous vide.

Analyse (II, R = C_6H_5) :

R' = CH_3; F 159°C. $C_{16}H_{17}N_3O$, calculé %, C 71,91; H 6,36; N 15,72; O 5,99; trouvé %, C 72,01; H 5,80; N 15,86; O 6,08.

R' = C_2H_5; F 164°C. $C_{17}H_{19}N_3O$, calculé %, C 72,59; H 6,76; N 14,94; O 5,69; trouvé %, C 72,64; H 6,93; N 14,88; O 6,10.

R' = nC_3H_7; F 147°C. $C_{18}H_{21}N_3O$, calculé %, C 73,22; H 7,11; N 14,23; O 5,42; trouvé %, C 73,39; H 7,18; N 14,39; O 5,61.

R' = nC_4H_9; F 129°C. $C_{19}H_{23}N_3O$, calculé %, C 73,78; H 7,44; N 13,59; O 5,17; trouvé %, C 73,77; H 7,56; N 13,76; O 5,38.

R' = $C_{15}H_{31}$; F 108°C. $C_{30}H_{45}N_3O$, calculé %, C 77,58; H 9,91; N 9,05; O 3,46; trouvé %, C 77,37; H 9,84; N 9,23; O 3,65.

$R' = C_6H_5$; F 132°C. $C_{21}H_{19}N_3O$, calculé %, C 76,59; H 5,77; N 12,76; O 4,87; trouvé %, C 76,25; H 6,02; N 12,99; O 5,07.

$R' = C_5H_4N$; F 124°C. $C_{20}H_{19}N_4O$, calculé %, C 72,72; H 5,45; N 10,96; O 4,84; trouvé %, C 72,64; H 5,80; N 16,75; O 4,85.

b. Action de la phénylhydrazine sur les dérivés acylés (I). — On ajoute lentement et en agitant 0,01 mole de phénylhydrazine à 0,01 mole de dérivé acylé (I). La réaction est exothermique et instantanée. On dissout le précipité jaune obtenu dans l'éthanol absolu, on décolore la solution au noir animal et l'on concentre. Les cristaux obtenus sont recristallisés deux fois dans le méthanol ou l'éthanol absolu.

Analyse (IV *a*, $R = R'' = C_6H_5$) :

$R' = CH_3$; F 96°C. $C_{15}H_{13}N_3$, calculé %, C 76,59; H 5,53; N 17,87; trouvé %, C 76,36; H 5,56; N 18,06.

$R' = C_2H_5$; F 76°C. $C_{16}H_{15}N_3$, calculé %, C 77,10; H 6,02; N 16,86; trouvé %, C 76,99; H 6,11; N 16,98.

$R' = nC_3H_7$; F 60°C. $C_{17}H_{17}N_3$, calculé %, C 77,56; H 6,46; N 15,96; trouvé %, C 77,42; H 6,40; N 15,98.

$R' = nC_4H_9$; F 57°C. $C_{18}H_{19}N_3$, calculé %, C 77,97; H 6,85; N 15,16; trouvé %, C 77,78; H 6,70; N 15,48.

$R' = C_{15}H_{31}$; F 52°C. $C_{29}H_{41}N_3$, calculé %, C 80,81; H 9,37; N 9,75; trouvé %, C 80,83; H 9,53; N 9,82.

$R' = C_6H_5$; F 104°C. $C_{20}H_{15}N_3$, calculé %, C 80,80; H 5,05; N 14,14; trouvé %, C 80,82; H 5,06; N 14,51.

$R' = C_5H_4N$; F 126°C. $C_{19}H_{14}N_4$, calculé %, C 76,51; H 4,69; N 18,79; trouvé %, C 76,67; H 4,90; N 18,59.

c. Action de la paranitrophénylhydrazine et de la benzoylhydrazine. — On mélange 0,02 mole de dérivé acylé (I) à 0,01 mole de dérivé de l'hydrazine finement pulvérisé. La réaction est exothermique; après 1 h environ on dissout le produit obtenu dans 10 ml d'éthanol absolu à l'ébullition. On filtre rapidement s'il reste des cristaux, et on laisse refroidir. Il se forme un précipité qu'on recristallise deux fois dans l'éthanol absolu ou le méthanol.

Analyse ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) :

$R'' = pNO_2C_6H_5$; F 147°C. $C_{15}H_{12}N_4O_2$, calculé %, C 64,34; H 4,32; N 11,43; O 20,01; trouvé %, C 64,33; H 4,34; N 11,47; O 19,98.

$R'' = C_6H_5-CO-$; F 127°C. $C_{16}H_{13}N_3O$, calculé %, C 73,00; H 4,94; N 15,96; O 6,02; trouvé %, C 73,28; H 4,98; N 16,06; O 6,22.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) WEHLER et WELDEN, *Amer. Chem. J.*, 19, 1897, p. 136.

(2) B. BACCAR et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. × ×.

(*Laboratoire de Chimie physique II de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Changement de phase et mise en désordre par irradiation du composé* U_2Ti. Note (*) de Mme **Jacqueline Bloch**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons constaté que le composé intermétallique U_2Ti de structure cristalline hexagonale ordonnée subit, sous l'effet des particules de fission, une mise en désordre accompagnée d'un changement de phase. On obtient ainsi la phase cubique désordonnée de haute température. Cette transformation est achevée après 8.10^{16} fissions/ml; nous en avons étudié la restauration par recuit et constaté qu'elle se fait de façon continue.

Certains composés intermétalliques de structure cristalline ordonnée subissent sous l'effet des fragments de fission une mise en désordre accompagnée d'un changement de phase.

Nous avons déjà étudié le cas de U_2Mo où le passage de la structure quadratique ordonnée à la structure cubique désordonnée se fait de façon continue [1]. J. Adam et Harrison ont étudié la transformation de la structure hexagonale de UZr_2 en structure cubique centrée et ont signalé que U_2Ti se mettait en désordre sous l'effet de l'irradiation par les neutrons [2].

1. *Alliage étudié.* — Nous avons étudié un alliage contenant 35 atomes % de titane, composition qui d'après le diagramme d'équilibre publié par Knapton [3] doit donner un alliage constitué essentiellement de U_2Ti

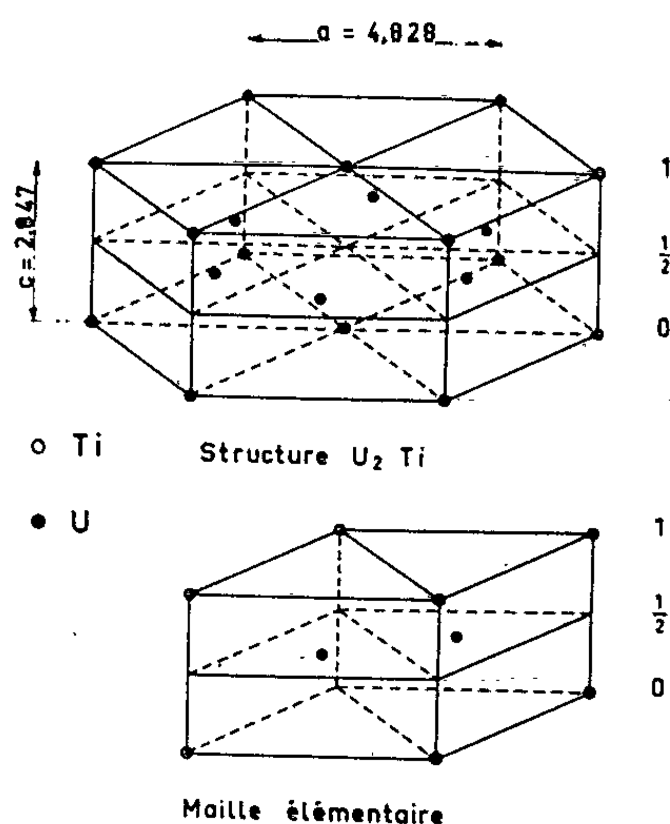


Fig. 1. — Structure cristalline de U_2Ti.

(phase ε). L'examen micrographique a montré la présence de petites quantités de titane en excès sous forme de lamelles eutectoïdes. L'analyse cristallographique n'a décelé que la phase U_2Ti de structure cristalline hexagonale ordonnée type ALB 2, composée de plans d'atomes de titane alternant avec des plans d'atomes d'uranium [4] (*fig.* 1).

Knapton signale, et nous l'avons vérifié, qu'on ne peut retenir par trempe la phase de haute température (solution solide cubique centrée γ) pour la teneur en titane considérée.

Nous avons mesuré par dilatométrie que la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ s'effectue sur un intervalle de 50°C et avec un allongement relatif $\Delta l/l$ égal à 1,28 %. Ce qui est en bon accord avec la variation du volume de la maille au cours de cette transformation : le calcul fait à partir des paramètres (³) donnant $\Delta v/v = 3{,}61$ %.

2. *Résultats.* — Deux échantillons de cette composition ont été irradiés dans la pile EL 2 à une température inférieure à 65°C, l'un d'entre eux a subi deux irradiations successives. Le nombre de fissions obtenues est :

Échantillon n° 1-2	$1{,}65.10^{17}$ fissions/ml
» n° 1-3 après la 1ʳᵉ irradiation	$3{,}96.10^{16}$ »
» n° 1-3 » 2ᵉ »	$8{,}12.10^{16}$ »

L'analyse radiocristallographique a été faite à l'aide d'un diffractomètre à compteur pour matériaux radioactifs (⁵). La structure de l'échantillon 1-2 après $1{,}65.10^{17}$ fissions/ml (*fig.* 2) et celle de l'échantillon 1-3 après $8{,}12.10^{16}$ fissions/ml est cubique totalement désordonnée. Nous avons noté d'après les diagrammes que la transformation hexagonale $\rightarrow$ cubique se fait avec conservation de la distance interréticulaire des plans (110) et que les relations entre les paramètres a_ε et c_ε de la maille hexagonale et a_γ de la maille cubique sont les suivantes (aux variations de volume près) :

$$a_\varepsilon = a_\gamma \sqrt{2}, \qquad c_\varepsilon = a_\gamma \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Une étude géométrique permet de vérifier qu'on peut effectivement à partir de deux mailles hexagonales superposées obtenir la maille cubique en conservant les plans (110) et avec de faibles déplacements des atomes.

L'échantillon 1-3, après la première irradiation a une structure hexagonale très déformée avec un rapport c/a intermédiaire entre celui de la maille hexagonale normale et celui qu'on attribue à la maille cubique : $\sqrt{3}/(2\sqrt{2}) = 0{,}6123$; de même le volume élémentaire est intermédiaire entre ceux des deux structures extrêmes; d'autre part l'intensité des raies de surstructure est devenue faible traduisant une disparition incomplète de l'ordre.

En une première étape, qui est celle décrite ici, nous avons étudié la cinétique de la transformation désordre-ordre, en faisant subir aux échantillons irradiés des recuits isochrones à des températures croissantes. Nous avons ainsi suivi, en faisant un diagramme après chaque recuit, la variation du rapport c/a, de la densité calculée à partir des paramètres mesurés, de l'intensité des raies de surstructure (*fig.* 3).

L'examen de ces résultats montre que la transformation se fait de façon continue, comme dans le cas de U_2Mo et qu'il n'y a pas coexistence des deux structures. Par recuit le changement de phase se produit à tempé-

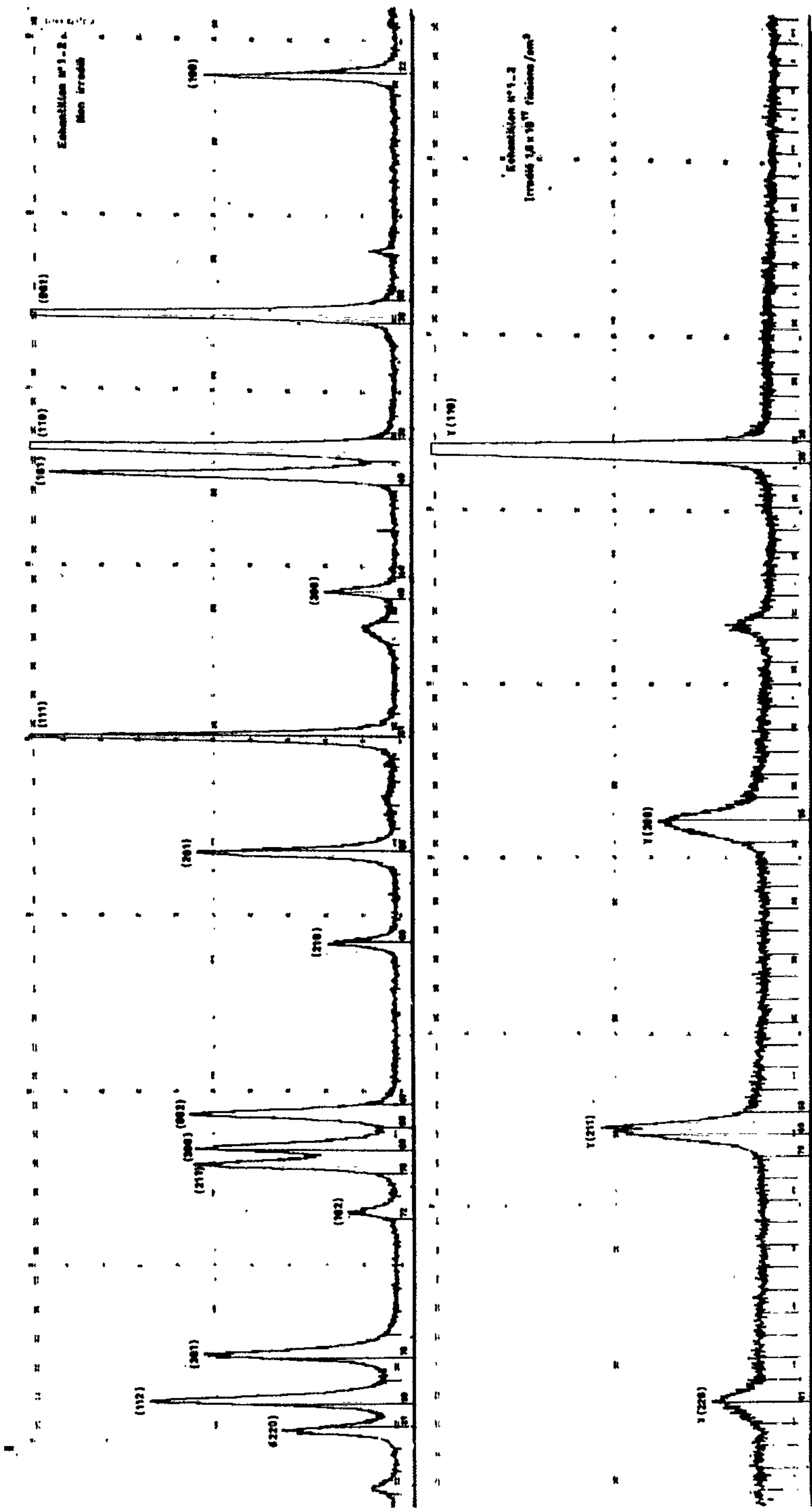


Fig. 2. — Diagrammes de rayons X de l'échantillon 1-2.

rature relativement basse : entre 250 et 300°C et la remise en ordre se poursuit progressivement, elle est achevée vers 500°C.

La diminution de l'intensité des raies de surstructure que nous avons constatée à partir de 600°C dans le cas de l'échantillon 1-3 est encore inexpliquée dans l'état actuel de nos expériences.

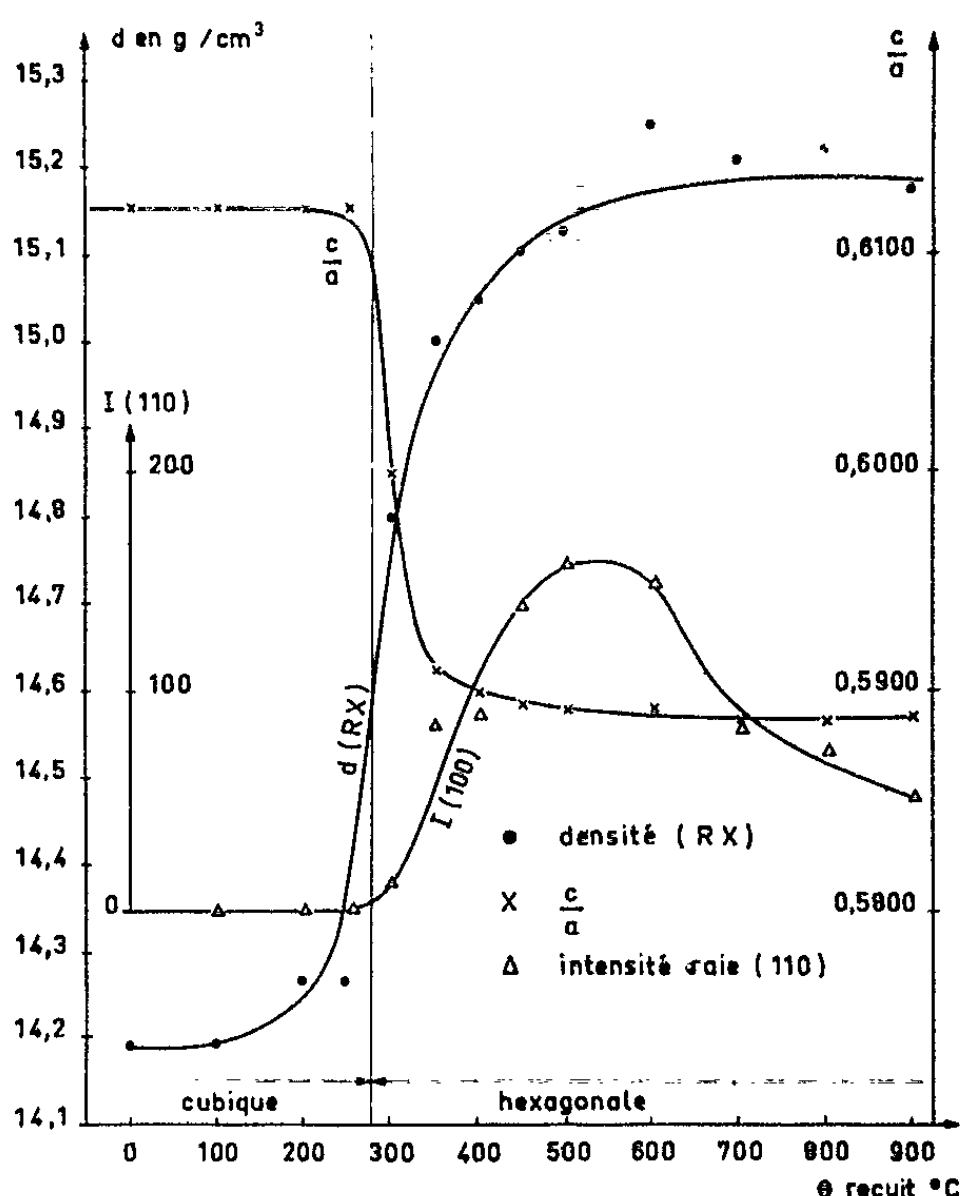


Fig. 3. — Recuit de l'échantillon 1-3.

Ces premiers résultats d'irradiation et de recuit semblent indiquer qu'ici comme dans le cas de U_2Mo et dans celui de la mise en désordre de l'alliage Fe_3Al par irradiation aux neutrons étudiée par Saenko [6] le rôle des collisions soit prépondérant. Ces collisions produisent le désordre point par point, les paramètres sont altérés progressivement par les tensions à grande distance créées par les atomes aux mauvaises positions dans le réseau.

Nous pensons que l'étude d'un même échantillon pour des taux d'irradiation croissants permettra de vérifier cette hypothèse et de déterminer le nombre des collisions par fission.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. Bloch, J. Doulat et J. Blin, *J. Nucl. Mat.*, 3, n° 3, 1961, p. 327-330.
(2) J. Adam, Communication personnelle.
(3) A. G. Knapton, *J. Inst. Metals*, 83, Part 12, 1955, p. 497-504.
(4) A. G. Knapton, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 457.
(5) J. Bloch, Rapport C. E. A. n° 1449, 1960.
(6) G. P. Saenko, *J. Nucl. Mat.*, 11, n° 2, 1964, p. 220-228.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Département du Plutonium.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Activité endocrinienne d'une tumeur de la glande interstitielle du testicule transplantable chez le Rat.* Note (*) de

MM. ROBERT COURRIER, Membre de l'Académie, MARCEL-RENÉ RIVIÈRE et Mme ANDRÉE COLONGE.

Une tumeur interstitielle du testicule, induite chez un rat traité par la gonadotrophine sérique, est transplantée sur des animaux impubères castrés. On met ainsi en évidence l'activité endocrinienne de ce tissu cancéreux interstitiel grâce au développement considérable des caractères sexuels secondaires chez les rats greffés, ce qui démontre bien une sécrétion androgène de la part des cellules de Leydig tumorales.

Les tumeurs interstitielles spontanées du testicule paraissaient assez rares dans la plupart des espèces, chez le Rat en particulier. Cependant, durant ces dernières années, des pourcentages parfois assez élevés de ces tumeurs ont été mentionnés dans plusieurs souches de rats. Gilbert et Gillman (1958) (1) ont découvert 10 % de ces néoplasmes chez le Rat blanc; Crain (1958) (2) a trouvé un taux identique chez des rats Wistar de la lignée Rochester. Dans notre élevage de rats Wistar, une assez forte proportion de tumeurs spontanées de la glande interstitielle a été observée (Courrier et Colonge, 1960) (3). Et nous pouvons d'ores et déjà signaler la présence de nodules hyperplasiques adénomateux du tissu interstitiel parmi les rats de la lignée Long-Evans de notre laboratoire.

On a pu induire des tumeurs leydigiennes par différents procédés expérimentaux, et surtout par l'administration d'hormones. Ainsi, les œstrogènes injectés d'une manière prolongée provoquent le développement de tumeurs interstitielles, chez certaines souches de souris tout au moins (Burrows, 1935; Gardner, 1943; Bonser, 1944; Andervont, Shimkin et Canter, 1960; etc.) (4). Pour le Rat, rien de tel ne se produit après un traitement œstrogénique analogue. Par contre, dans cette espèce, après implantation de fragments testiculaires dans la rate d'animaux castrés, le tissu interstitiel manifeste une réaction hyperplasique qui aboutit parfois à la formation de foyers adénomateux, ou même à de véritables tumeurs interstitielles (Biskind et Biskind, 1945; Twombly, Meisel et Stout, 1949; Lacour, Oberling et Guérin, 1951) (5). Récemment, N. Kuhlmann et M. Aron (10) ont réussi, chez le Cobaye mâle castré, des homogreffes de testicule dans le thymus; ils ont signalé, avec des greffons d'un an, l'abondance de l'interstitielle, la rareté des tubes sertoliens et l'activité des vésicules séminales. On peut songer à une stimulation des cellules de Leydig par l'hormone gonadotrope devenue abondante quand le greffon est dans la rate.

Dans une série d'expériences mettant en œuvre un traitement par la gonadotrophine sérique de jument gestante, l'un de nous (Rivière, 1962) (6) a réussi à créer des tumeurs interstitielles du testicule chez le Rat. Certains de ces néoplasmes ont été transplantés par greffe. De telles tumeurs intersti-

tielles ainsi isolées sont intéressantes à étudier du point de vue de leur activité hormonale, car le tissu tumoral renferme uniquement des cellules de Leydig, à l'exclusion de tout autre élément testiculaire. Or on sait combien il est difficile d'obtenir un tissu interstitiel absolument pur. La « théorie de l'interstitielle » de Bouin et Ancel a soulevé autrefois des discussions passionnées; les nombreux contradicteurs basaient leurs critiques sur la persistance, dans les diverses expériences, de tubes séminifères renfermant du syncytium de Sertoli, à côté des cellules interstitielles.

Dans le cas des tumeurs interstitielles, on possède au contraire un matériel extrêmement favorable, constitué des seuls éléments leydigiens, permettant par là même des observations incontestables sur l'origine cellulaire de la sécrétion au sein de ces tumeurs. De plus, du fait qu'elles sont transplantables, ces tumeurs se prêtent à de nombreuses recherches endocrinologiques, dans des conditions expérimentales variées.

Nous voulons rapporter ici les résultats obtenus en pratiquant la greffe d'une tumeur interstitielle pure du testicule sur des rats impubères castrés; nous avons enregistré chez eux un développement particulièrement intense des caractères sexuels secondaires, ce qui démontre bien l'activité androgène de ces cellules tumorales.

Matériel et Méthode. — La tumeur interstitielle originelle ayant servi à ces expériences est une des tumeurs apparues chez des rats Wistar WAG, souche dans laquelle aucune tumeur spontanée de cet ordre n'a jamais été constatée. Ces rats avaient été soumis à l'administration d'hormone gonadotrope. L'un d'eux fut sacrifié un an après le début du traitement, à l'âge de 15 mois. Durant cette période, 26 injections de gonadotropine sérique à 800 unités ont été pratiquées. A l'autopsie, le testicule gauche est énorme, son poids est de 9 g; il est presque totalement envahi par une tumeur. A la coupe, on observe un tissu de teinte jaune soufre, de consistance molle. Il existe de nombreux foyers hémorragiques et de nécrose.

L'étude histologique montre une tumeur typique à cellules interstitielles. Le tissu tumoral, assez homogène, est constitué par deux variétés cellulaires avec des images de transition entre elles. Les unes sont des cellules polygonales ou arrondies, à cytoplasme éosinophile; les autres, plus volumineuses,

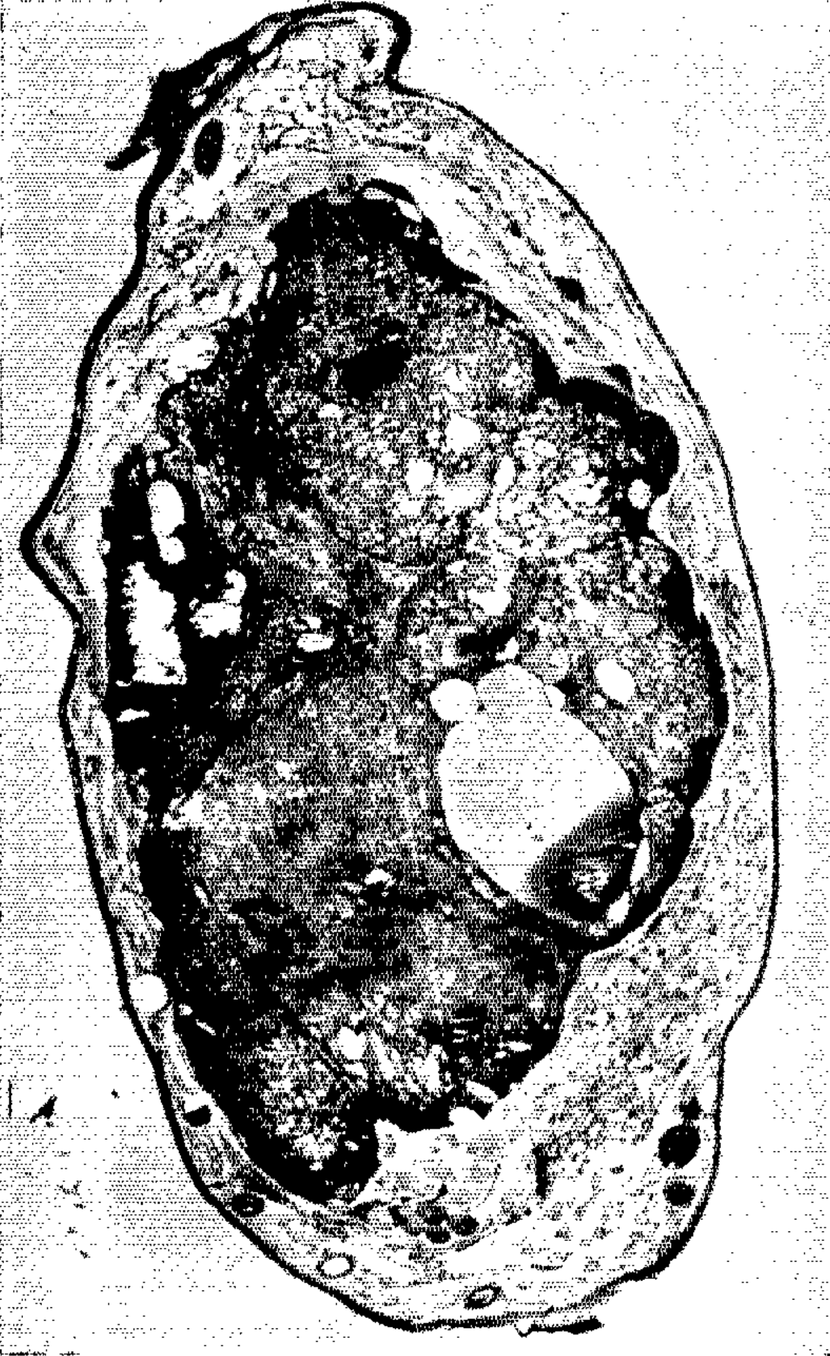
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect général de la tumeur originelle à cellules interstitielles chez un rat âgé de 15 mois, ayant reçu une série d'injections de gonadotrophine sérique (G × 7).

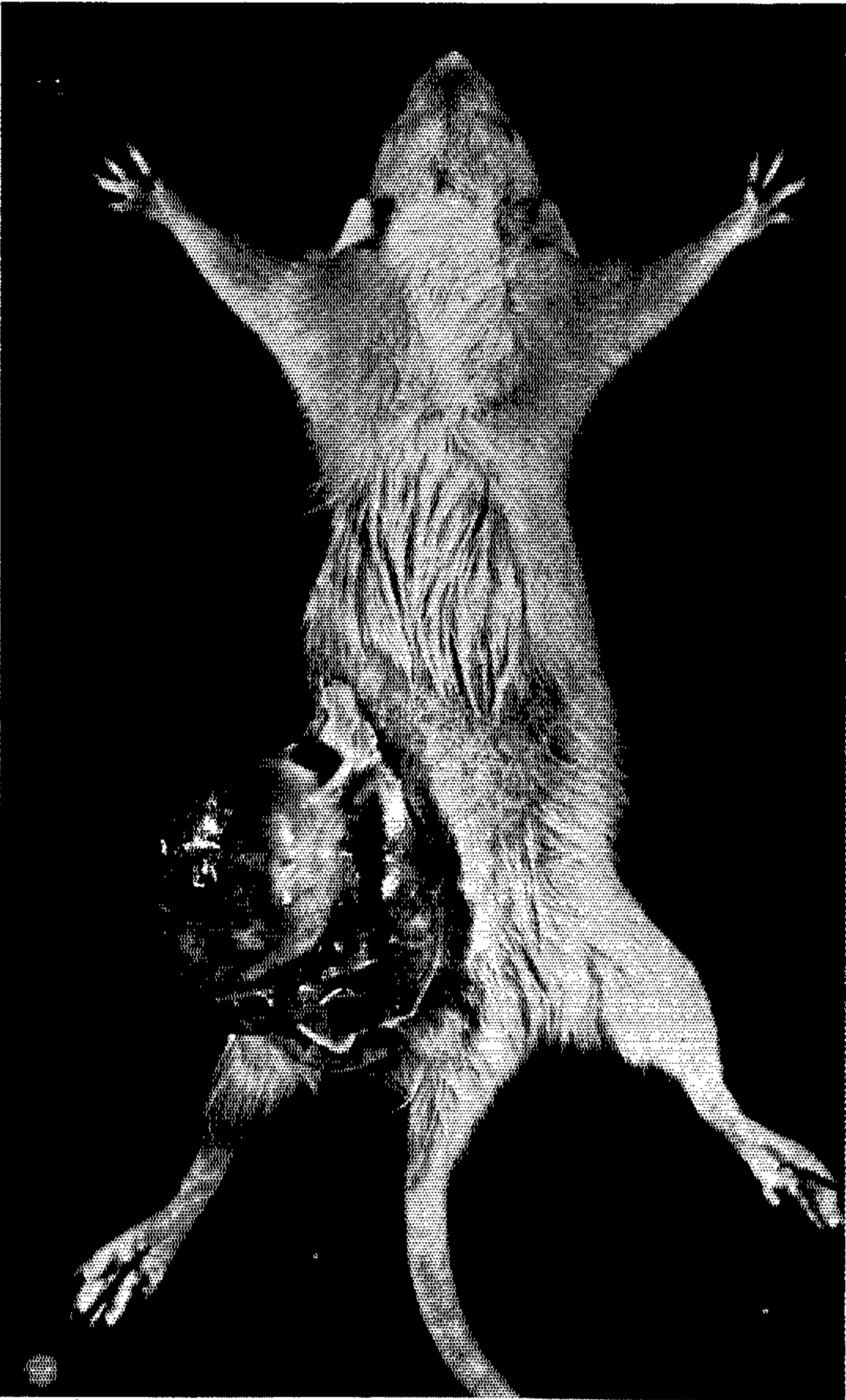
Fig. 2. — Image de cette même tumeur leydigienne très richement vascularisée et bordée par des tubes séminifères vides. On note une petite formation adénomateuse de la glande interstitielle entre les tubes (G × 60).

Fig. 3. — Rat castré porteur d'une tumeur interstitielle greffée deux mois auparavant.

Fig. 4. — Aspect d'une tumeur interstitielle greffée, à son 2e passage (G × 80).



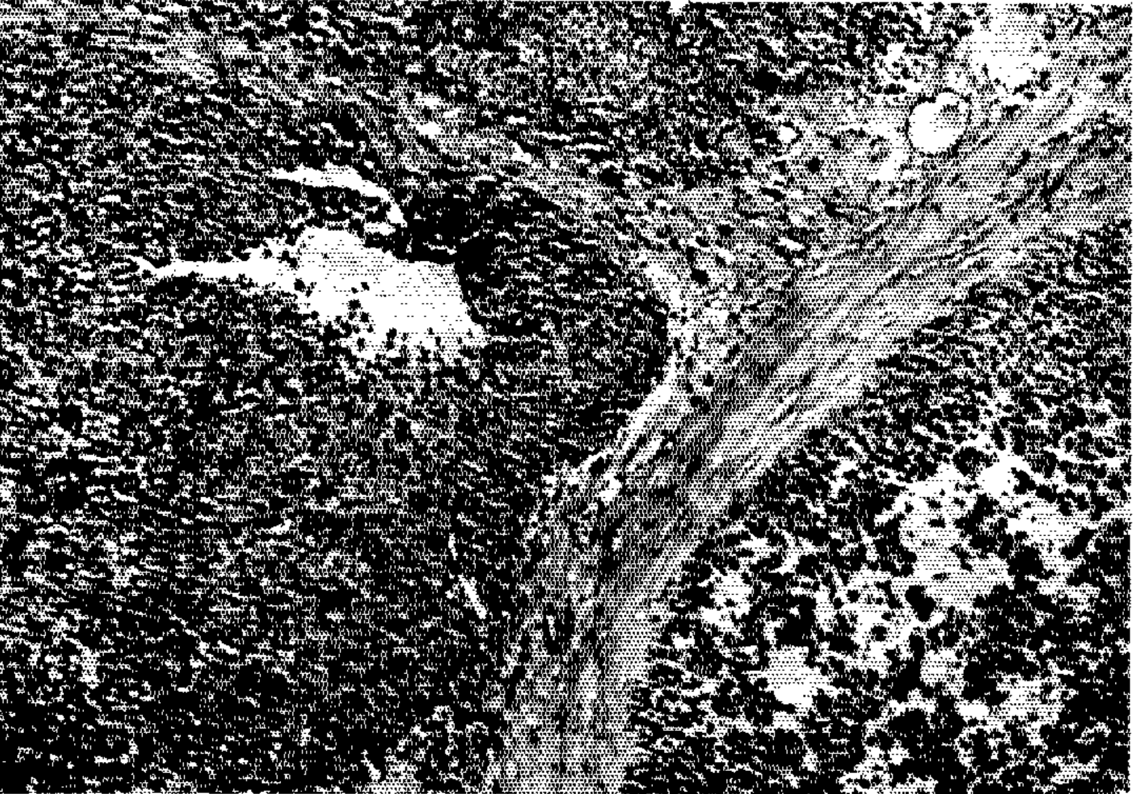
1



3

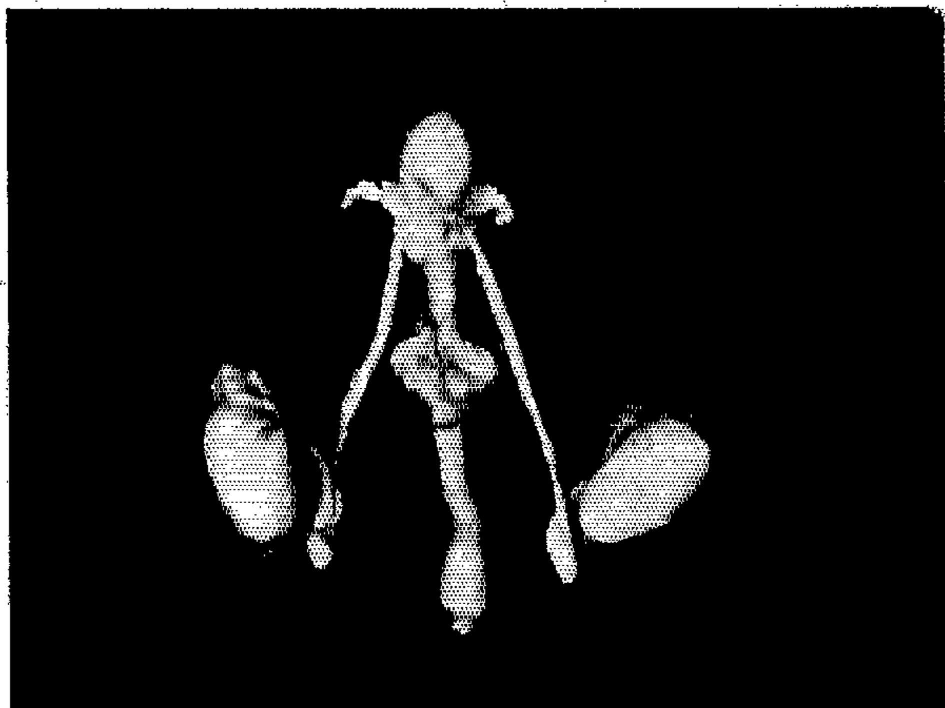


2

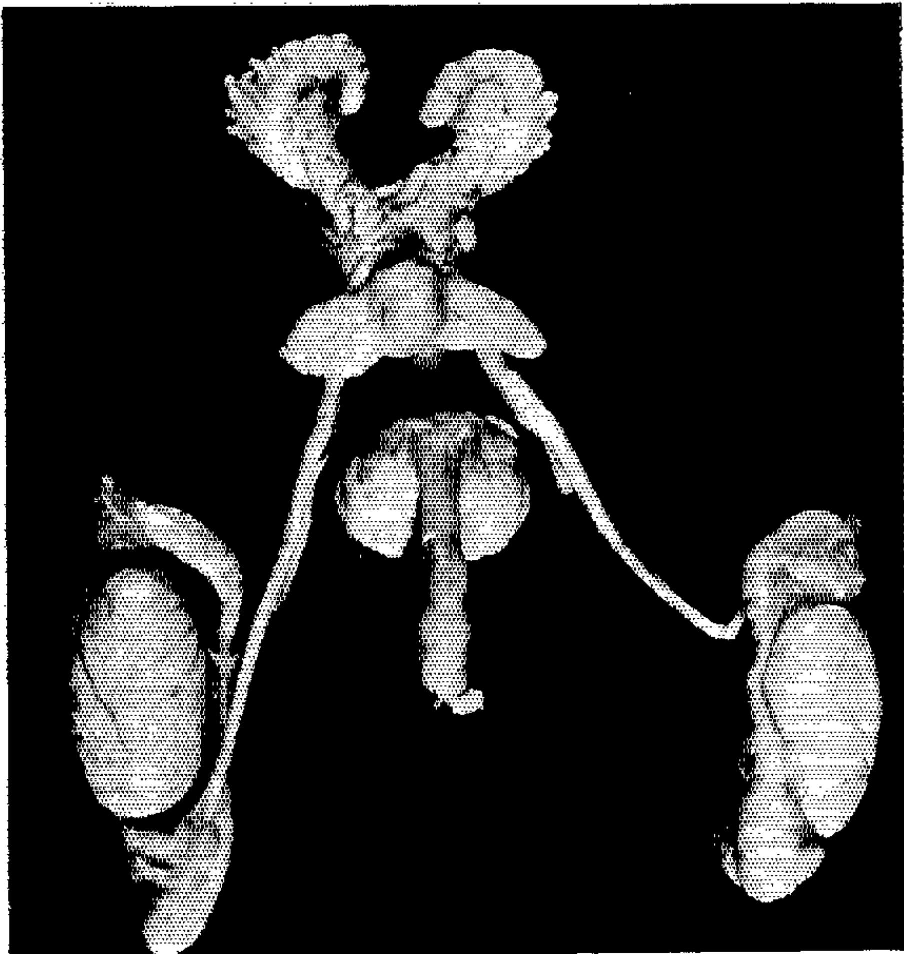


4

PLANCHE II.



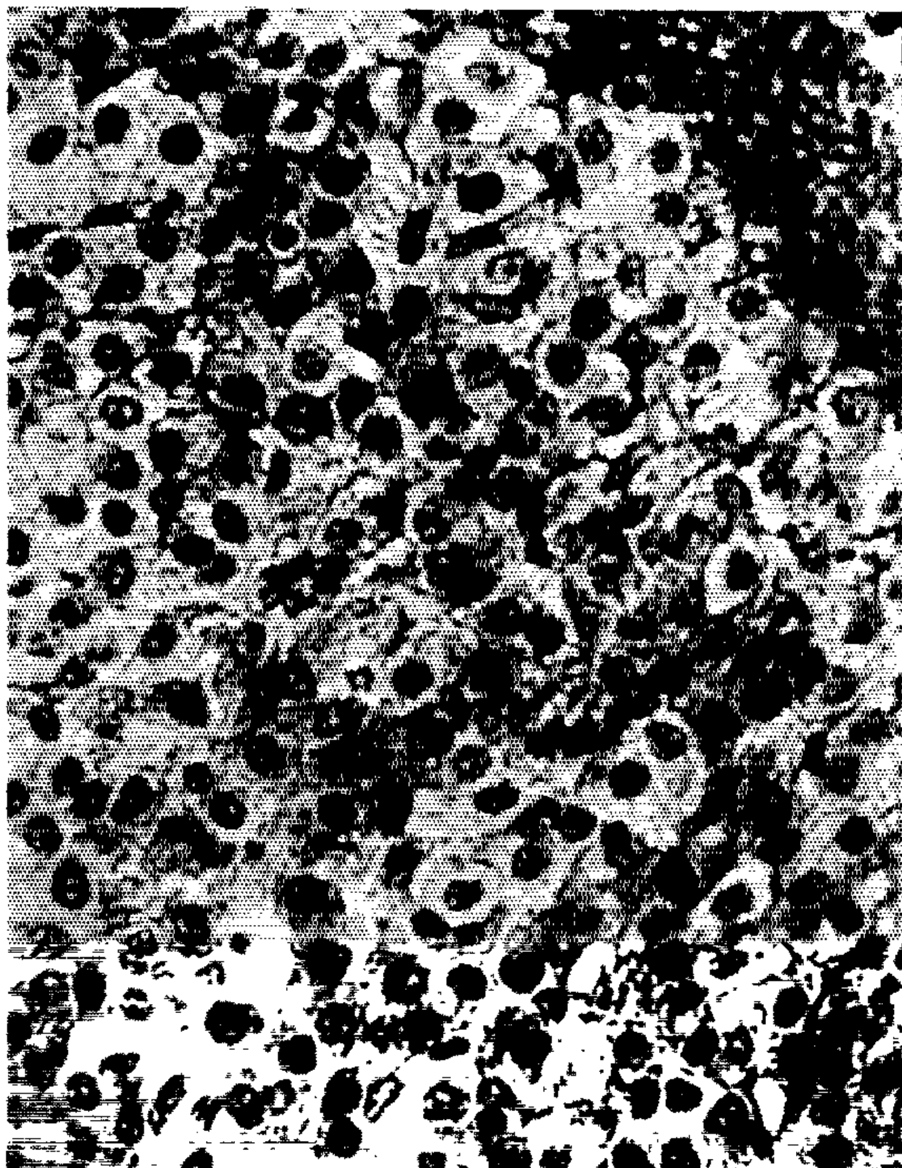
5



6



7



8

Fig. 5. — Tractus génital d'un rat âgé de 21 jours.

Fig. 6. — Tractus génital d'un rat témoin âgé de 3 mois.

Fig. 7. — Tractus génital, à un grossissement identique, d'un rat de même âge, castré à 21 jours et greffé avec une tumeur interstitielle. Les vésicules séminales et la prostate sont considérablement développées.

Fig. 8. — Aspects cellulaires dans une tumeur interstitielle implantée chez un rat castré, au 6e passage (G × 500).

présentent un cytoplasme criblé de vacuoles lipidiques, d'aspect spongiocytaire. Cette tumeur est le siège d'une vascularisation intense à caractère presque angiomateux (*fig.* 1, 2).

Cette tumeur s'est révélée d'emblée transplantable par greffe. Il s'agit donc d'une tumeur vraiment autonome, indépendante de l'hormone gonadotrope qui l'a conditionnée.

Les greffes sont sous-cutanées, dans la région dorsale, sur des rats mâles de la même lignée. Dès le premier passage, le pourcentage de prise des greffes a été de 100 %. L'évolution de ces tumeurs est lente et demande plusieurs mois. Ces tumeurs greffées finissent par atteindre des dimensions assez considérables, allant jusqu'au volume d'une orange. Elles ne s'accomgagnent pas de métastases, sauf dans de rares exceptions. Microscopiquement, on retrouve la même configuration que dans la tumeur d'origine. Mais il n'existe pas trace de tube testiculaire (*fig.* 4).

Dans les présentes recherches, des rats impubères sont castrés à 21 jours et implantés avec un fragment de la tumeur au 6e passage. Des rats entiers du même âge sont eux aussi greffés avec la tumeur. Enfin des rats normaux et des animaux castrés servent de témoins.

Résultats. — Les tumeurs greffées sur les rats castrés se développent de la même façon que celles implantées sur les animaux entiers.

Deux mois et demi plus tard, les tumeurs forment une masse déjà volumineuse, de la taille d'une grosse prune (*fig.* 3).

A ce moment, les animaux sont sacrifiés, les tumeurs et les tractus génitaux prélevés.

Les images histologiques de ces tumeurs sont les mêmes que celles observées dans les greffes au cours des passages précédents (*fig.* 8).

On est immédiatement frappé par le développement considérable atteint par les vésicules séminales et la prostate chez ces rats ayant subi une castration précoce. Ces organes sont deux ou trois fois plus volumineux que ceux des animaux normaux témoins (*fig.* 5, 6, 7). Le développement des caractères sexuels secondaires chez les rats castrés précocement et porteurs d'une greffe, s'est non seulement réalisé, mais il est exagéré, alors que les mêmes caractères des animaux castrés témoins sont restés à l'état rudimentaire. Il s'est effectué une imprégnation androgénique importante chez ces rats, qui ne peut être due qu'à la libération de l'hormone mâle par les

cellules tumorales leydigiennes. On a donc affaire à une tumeur interstitielle du testicule possédant une activité hormonale incontestable.

Nous avons simplement voulu dans cette Note signaler un fait d'observation. Le comportement biologique de cette tumeur nous incite à envisager son évolution dans différentes conditions expérimentales. Il faudra rechercher par exemple si cette tumeur transplantable conserve ou non sa capacité de prolifération chez le Rat hypophysectomisé. Des expériences à ce sujet sont commencées.

Chez la Souris, quelques expériences ont démontré que les tumeurs des cellules interstitielles produisent des androgènes. Mais ces tumeurs sont induites par les œstrogènes et elles ne peuvent être greffées avec succès que sur des animaux préparés par l'œstrogène, en sorte que leur action androgène sur les glandes annexes peut être entravée par l'hormone femelle (Hooker et Pfeiffer, 1942) ([7]), (Huseby, 1958) ([8]). Avec nos tumeurs interstitielles du Rat, rien ne masque les effets enregistrés, puisqu'aussi bien il s'agit de tumeurs complètement autonomes.

Chez l'Homme, les tumeurs endocrines à cellules de Leydig sont peu fréquentes. Chez l'enfant, ces néoplasmes réalisent parfois un tableau de pseudo-puberté précoce; chez l'adulte, ils peuvent s'accompagner d'une gynécomastie. Le bilan hormonal n'a été étudié que chez quelques sujets; chez l'enfant, on a noté une hypersécrétion des 17-cétostéroïdes. Gual, Sanchez, Dorfman et Rosenthal, 1962 ([9]), incubant un fragment tumoral avec la prégnénolone, ont obtenu la synthèse de la testostérone. Quand le taux des œstrogènes est augmenté chez l'Homme, on peut s'interroger quant aux éléments qui les produisent. Certains auteurs pensent que les cellules de Leydig pourraient sécréter des hormones femelles, mais sans apporter de preuve formelle. Avec le type de tumeur interstitielle du Rat à notre disposition, il semble qu'on puisse contribuer à résoudre le problème de la formation des œstrogènes au sein du testicule; pour cela nous avons greffé la tumeur à des femelles castrées.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) C. Gilbert et J. Gilman, *Sth. Afr. J. Med. Sc.*, 23, 1958, p. 257.

([2]) R. C. Crain, *Amer. J. Path.*, 34, 1958, p. 311.

([3]) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2842.

([4]) H. Burrows, *J. Path. Bact.*, 41, 1935, p. 218; W. U. Gardner, *Cancer Res.*, 3, 1943, p. 92; G. M. Bonser, *J. Path. Bact.*, 56, 1944, p. 15; H. B. Andervont, M. B. Shimkin et H. Y. Canter, *J. Nat. Cancer Inst.*, 25, 1960, p. 1083.

([5]) M. S. Biskind et G. R. Bisking, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 59, 1945, p. 4.

Ces auteurs transplantent le testicule d'un rat impubère dans la rate d'un adulte castré. L'hormone testiculaire est détruite dans le foie, les glandes annexes sont atrophiées et la fonction gonadotrope de l'hypophyse est exacerbée. Une tumeur testiculaire se développe dont les cellules peuvent avoir une double origine, tubulaire et interstitielle.

G. H. Twombly, D. Meisel et A. P. Stout, *Cancer*, 2, 1949, p. 884; F. Lacour, Ch. Oberling et M. Guérin, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 38, 1951, p. 128.

([6]) M. R. Rivière, Observations non encore publiées.

(7) C. W. Hooker et C. A. Pfeiffer, *Cancer Res.*, 2, 1942, p. 759.
(8) R. A. Huseby, *Ciba Found. Colloq. Endocr.*, 12, 1958, p. 216.
(9) C. Gual, J. Sanchez, R. I. Dorfman et I. M. Rosenthal, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 22, 1962, p. 1040.
(10) N. Kuhlmann et M. Aron, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, suppl., 44, 1961, p. 139.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France* et *Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer à Villejuif.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Polyribosomes isolés à partir du foie de Rat.* Note (*) de MM. **Ennio Lucio Benedetti, Hans Bloemendal** et **Willy S. Bont**, présentée par M. Bernard Halpern.

Avec l'emploi d'un gradient discontinu de saccharose, des polyribosomes actifs dans l'incorporation des acides aminés ont été isolés à partir du foie de Rat. Ces structures sont caractérisées par un nombre variable de ribosomes liés entre eux par un filament de 10 à 15 Å d'épaisseur. Chaque ribosome est constitué par deux sub-unités. Avec la même méthode, il a été possible d'isoler un autre constituant cytoplasmique, actif dans la synthèse protéique, qui consiste en ribosomes étroitement liés aux membranes du réticulum endoplasmique (ergastoplasme).

Il a été démontré que des agrégats de ribosomes (polyribosomes) sont capables d'incorporer des acides aminés même s'ils ne sont pas associés à des membranes [(1), (2), (3)]. Les premières observations sur l'isolement des polyribosomes ont trait aux réticulocytes [(1), (2)], qui sont pratiquement dépourvus de réticulum endoplasmique. Ultérieurement des polyribosomes très actifs dans la synthèse des protéines ont pu également être décelés dans des cellules riches en réticulum endoplasmique et en ribosomes associés à ces membranes, telle que la cellule hépatique, par exemple (4).

Nous avons décrit dans un travail antérieur (5) une méthode d'isolement des polyribosomes à partir de cellules hépatiques employant un gradient *discontinu* de saccharose et sans utilisation de détergent.

La présente Note apporte de nouvelles observations sur la structure fine des polyribosomes isolés à partir de cellules hépatiques à l'aide de cette méthode. Les polyribosomes isolés en gradient de saccharose (2, 1,5 et 0,35 M) resuspendus dans le milieu B (0,35 M de saccharose 0,05 M Tris à pH 7,6; 0,025 M KCl et 0,01 M $MgCl_2$) ont été dispersés à la surface d'un film de carbone et traités à l'acétate d'uranyle 1 % (6) selon la technique de coloration négative et positive ou ombrés au platinum (Pt) [paramètre $x/y = 5 : 1$ d'après Hall (7)]. Quelques culots de polyribosomes ont été fixés au tétroxyde d'osmium (2 % dans du milieu B) et enrobés dans du méthacrylate (*pl. I*).

Dans les préparations traitées à l'acétate d'uranyle (contraste positif) on voit nettement que les agrégats sont formés par un nombre variable de ribosomes liés entre eux et ordonnés de façon plus ou moins linéaire. Le nombre de ribosomes contenu dans un agrégat est beaucoup plus variable dans les cellules hépatiques que pour ceux isolés par Slayter et ses collègues dans des réticulocytes de Lapin (2). Il est fréquent d'observer en effet des groupes de 10 ou 15 et même parfois jusqu'à 20 ribosomes (*pl. II*). Dans certains segments de ces arrangements linéaires de ribosomes, les particules sont groupées si près les unes des autres qu'il n'est guère possible de démontrer la présence d'un filament qui les unit.

Cependant lorsqu'un ribosome est plus éloigné de son proche voisin, la présence d'un fin filament coloré à l'acétate d'uranyle est bien visible (de 10 à 15 Å de diamètre) (*pl. II*). La technique de coloration négative donne les mêmes résultats (*pl. III*) quoique le filament soit moins bien visible. En outre, elle met en évidence que les ribosomes eux-mêmes sont constitués de deux unités (*pl. III*, A et B, →), l'une étant plus grande que l'autre. Ces unités correspondent ainsi qu'il a été démontré par Huxley et Zubay ([6]) pour les ribosomes isolés à partir de *Escherichia Coli* aux composants qui sédimentent respectivement à 30 et 50 S. Les mêmes détails sont visibles sur les préparations ombrées (*pl. IV*).

Les polyribosomes ont été incubés dans le milieu B pendant 30 mn à 37° et plusieurs fractions ont été séparées par la méthode de centrifugation en gradient *continu* de saccharose (35 à 15 %). La fraction correspondant aux ribosomes 80 S a été resuspendue dans le milieu B et dispersée à la surface de membranes de carbone. Il a été possible à nouveau de démontrer la présence de fragments de filament attachés aux ribosomes (*pl. IV*).

Des expériences comportant l'incubation des polyribosomes en présence de ribonucléase sont en cours afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle le filament est composé de RNA et plus particulièrement de RNA messager ainsi qu'il a été suggéré par d'autres auteurs [([1]), ([2]), ([4])]. L'épaisseur du filament démontré ici (de 10 à 15 Å) correspond à celle que Highton et Beer ont récemment indiquée pour les filaments de RNA extrait du virus de la mosaïque du Tabac ([9]).

Les autres composants cellulaires de la préparation d'origine (15 000 g surnageant de homogénat de foie dans le milieu B) se situent dans l'interphase comprise entre 2 et 1,5 M du gradient discontinu de saccharose. La couche inférieure (*pl. VI*, A) est composée de nombreux fragments d'ergastoplasme. Cette couche est caractérisée par une haute capacité d'incorporation des acides aminés. Les couches immédiatement super-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Pl. I. — Coupe mince d'un culot fixé et enrobé. Coloration à l'acétate d'uranyle. Le culot est formé uniquement de polyribosomes dépourvus de membrane (confronter avec la planche IV, A). Un plus fort grossissement montre que les ribosomes sont liés les uns aux autres par des filaments très minces. (× 175 000.)

Pl. II. — Polyribosomes isolés, étalés à la surface d'une membrane de carbone et colorés à l'acétate d'uranyle. Les ribosomes sont reliés les uns aux autres par un mince filament (10 à 15 Å, →). En D noter la disposition des particules autour d'un axe, ébauchant une spirale. (× 500 000.)

Pl. III. — Polyribosomes isolés étalés sur une membrane de carbone et colorés « négativement » à l'acétate d'uranyle. Les filaments (C, →) reliant entre eux les ribosomes sont moins visibles que sur la planche II (contraste « positif »). Par contre, il est bien évident que les ribosomes sont formés de deux unités, l'une plus grande que l'autre (A et B, →). (× 520 000.)

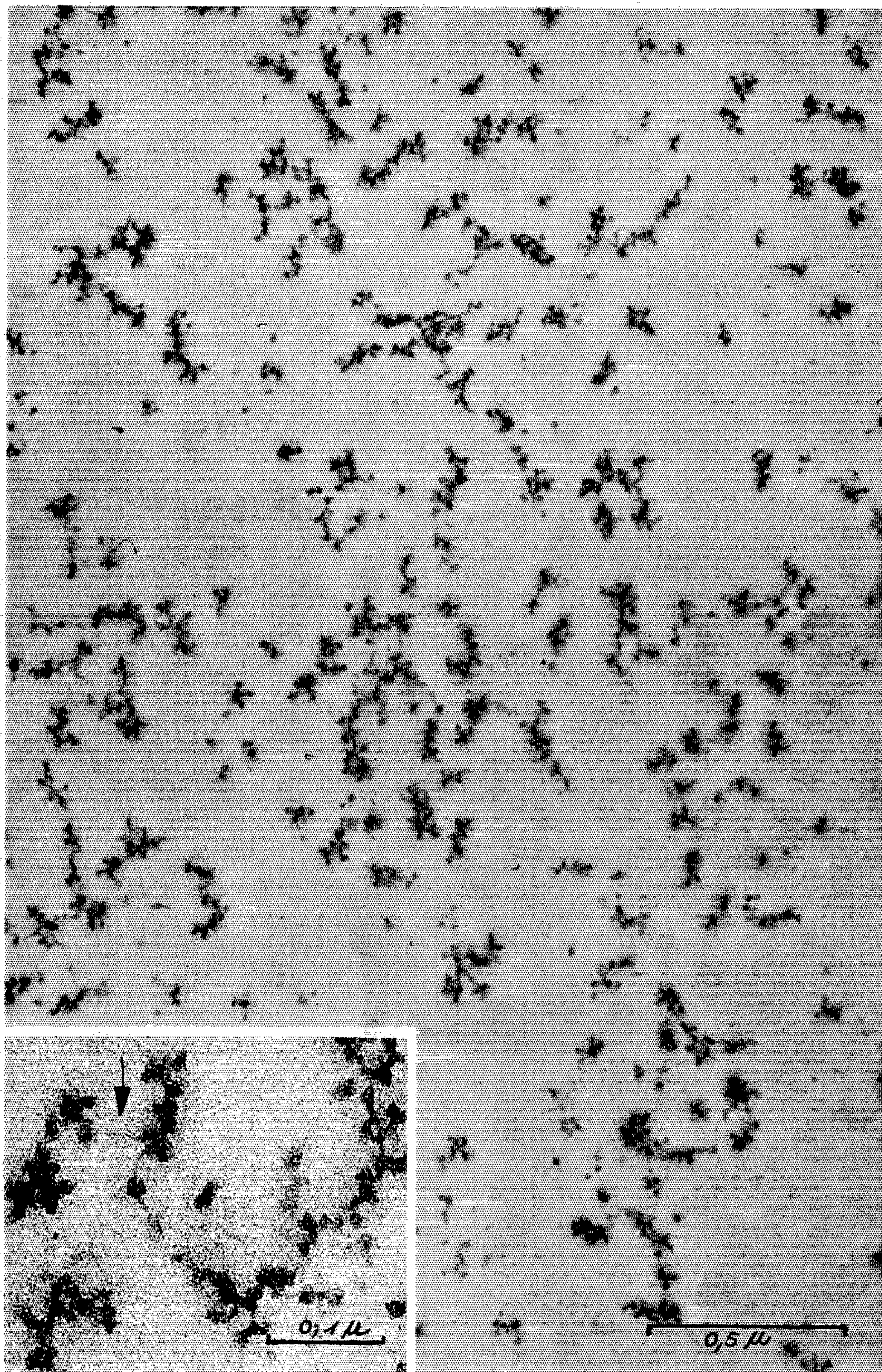
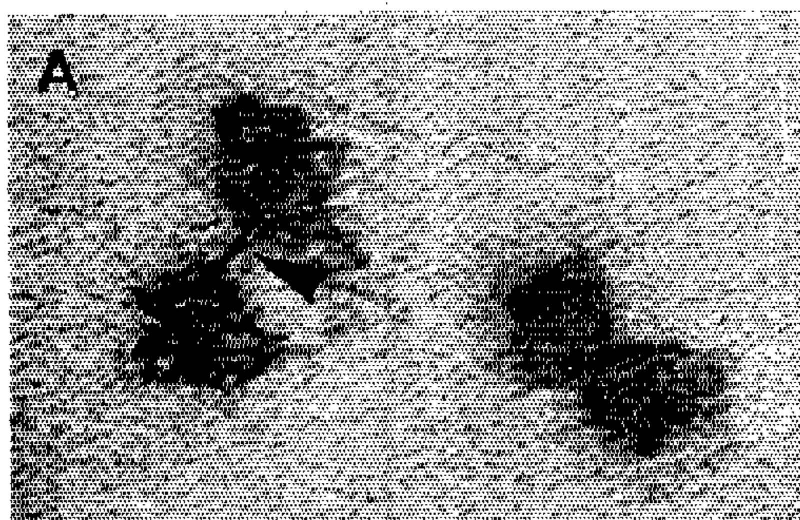
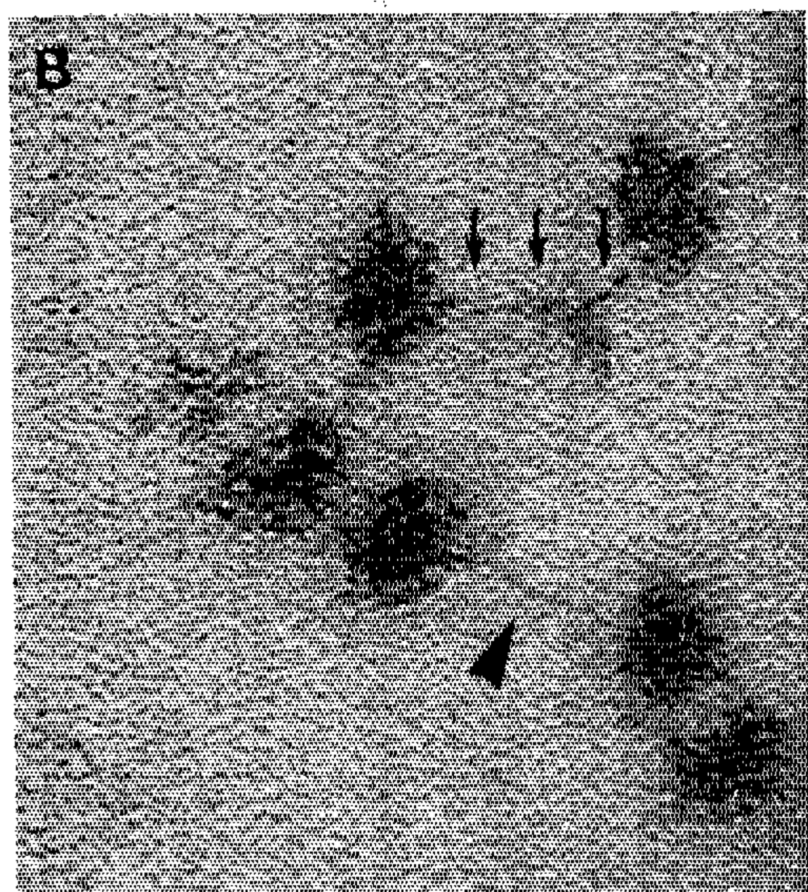
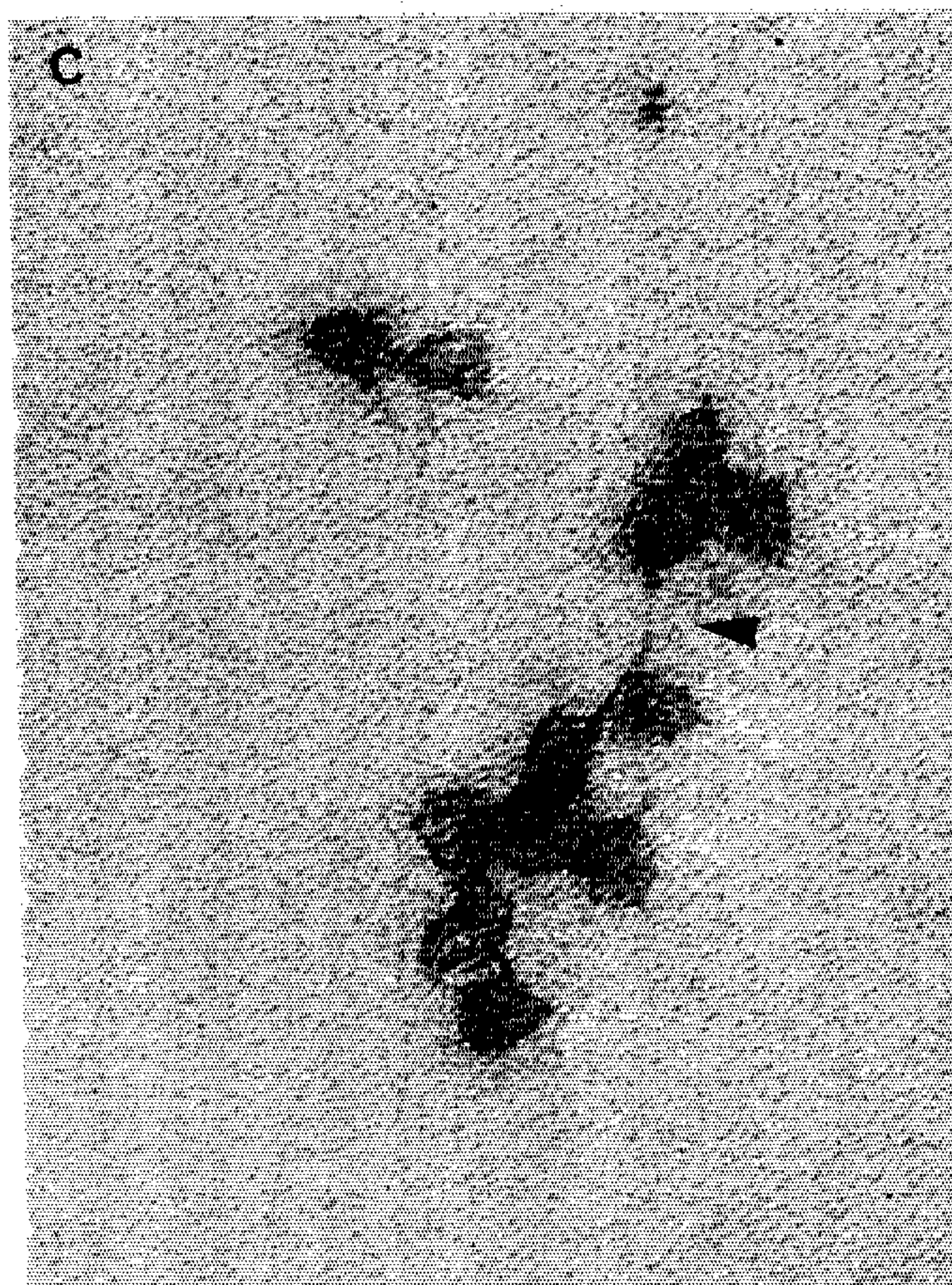
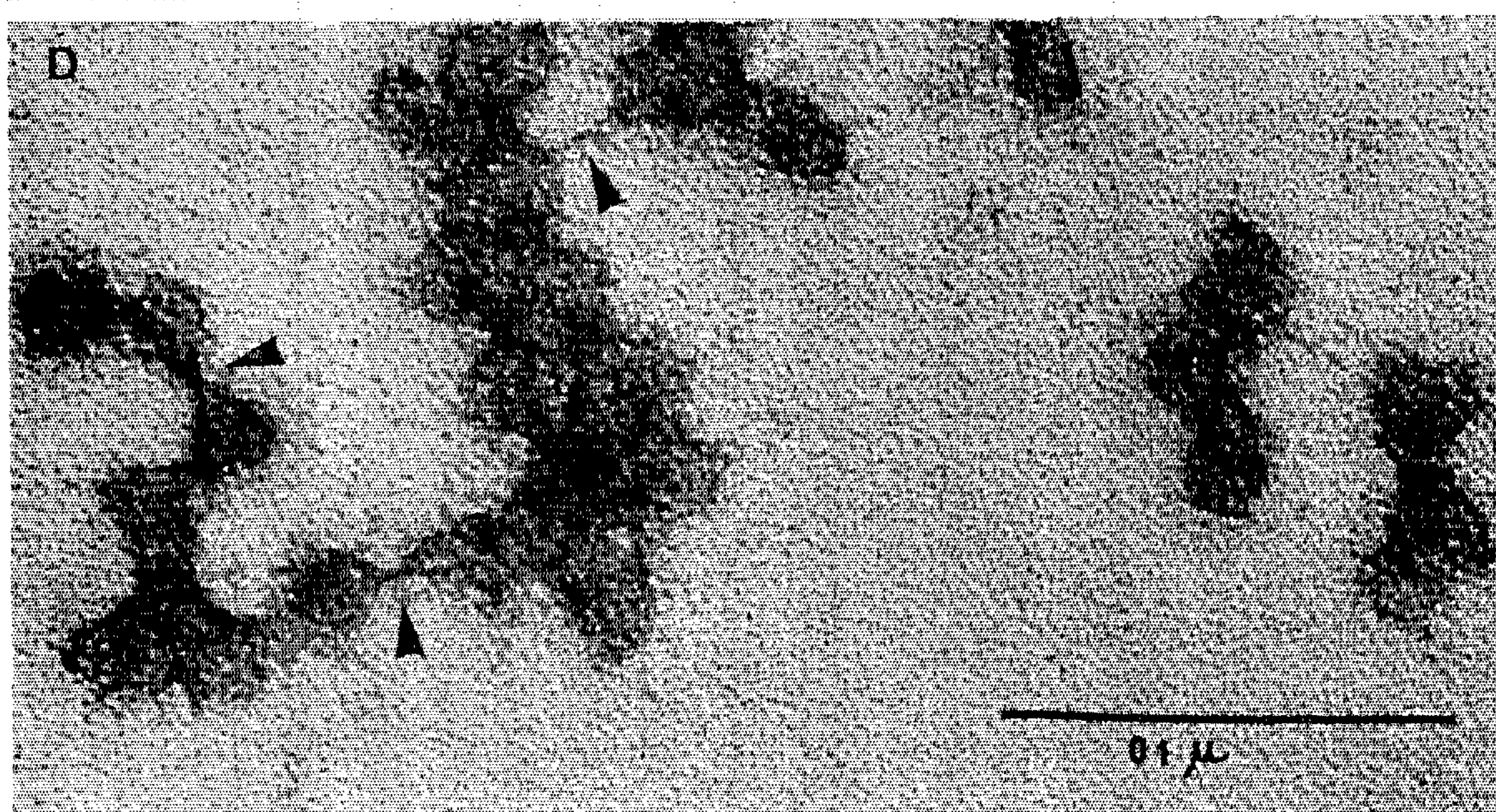

0,1 µ
0,5 µ

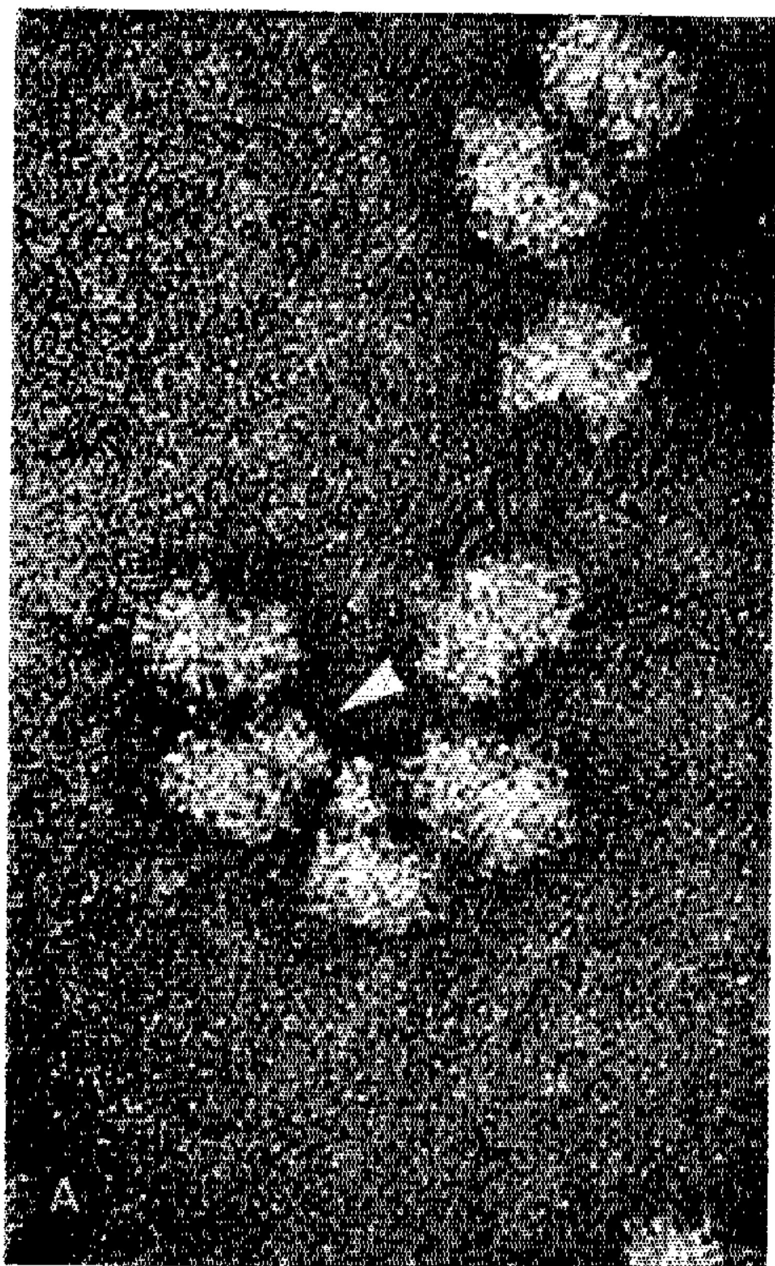
PLANCHE II.

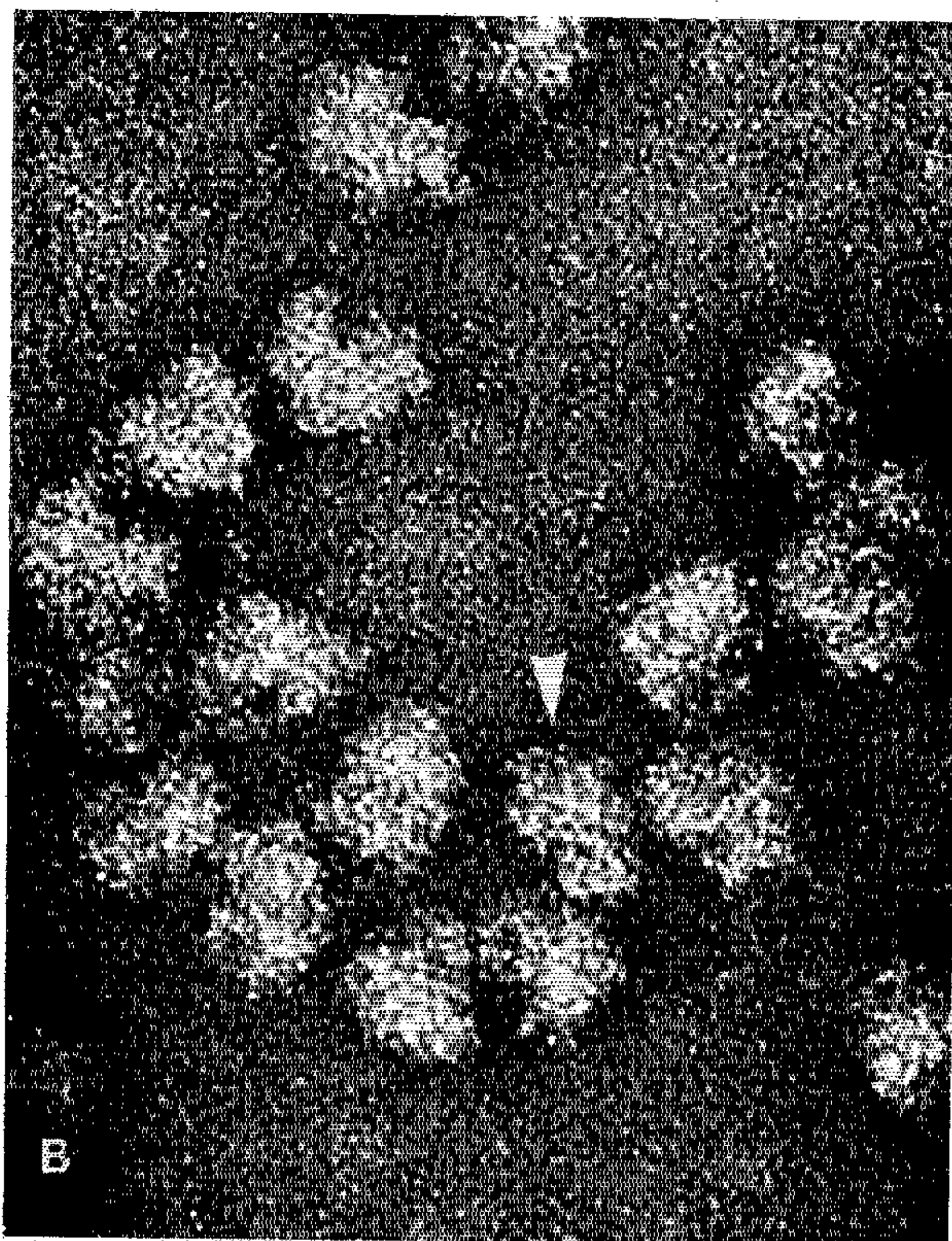


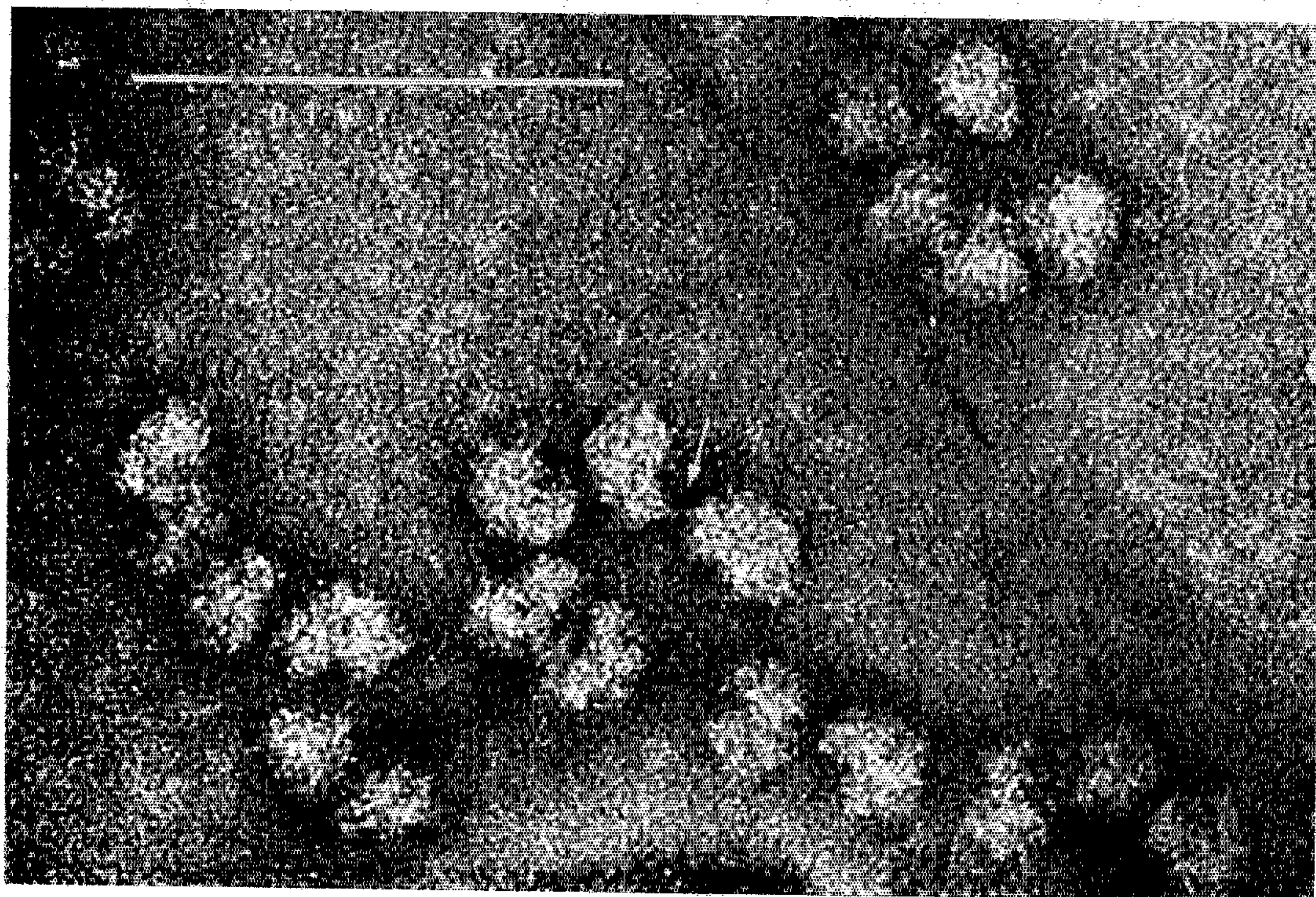


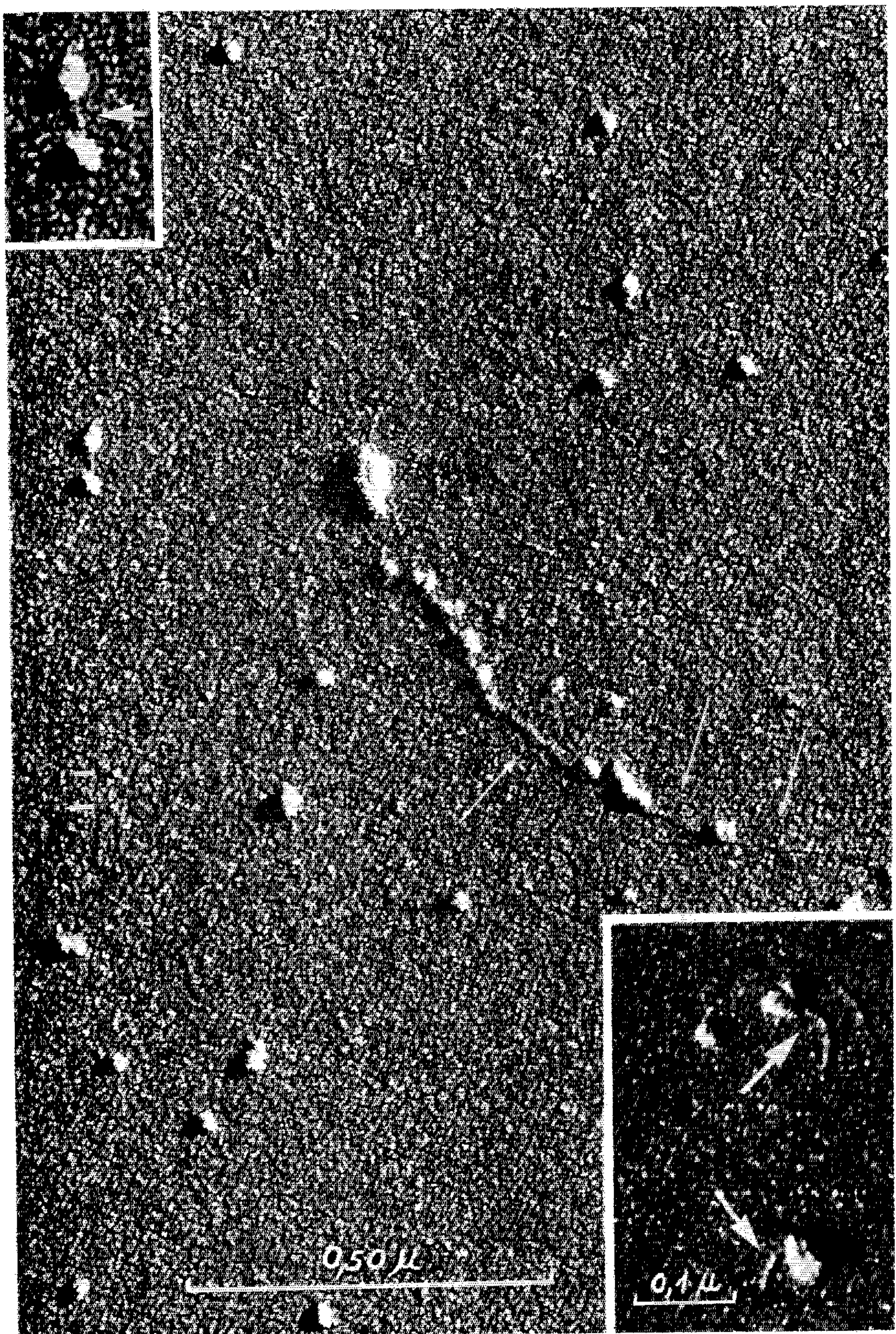





A


B




0,50 μ
0,1 μ

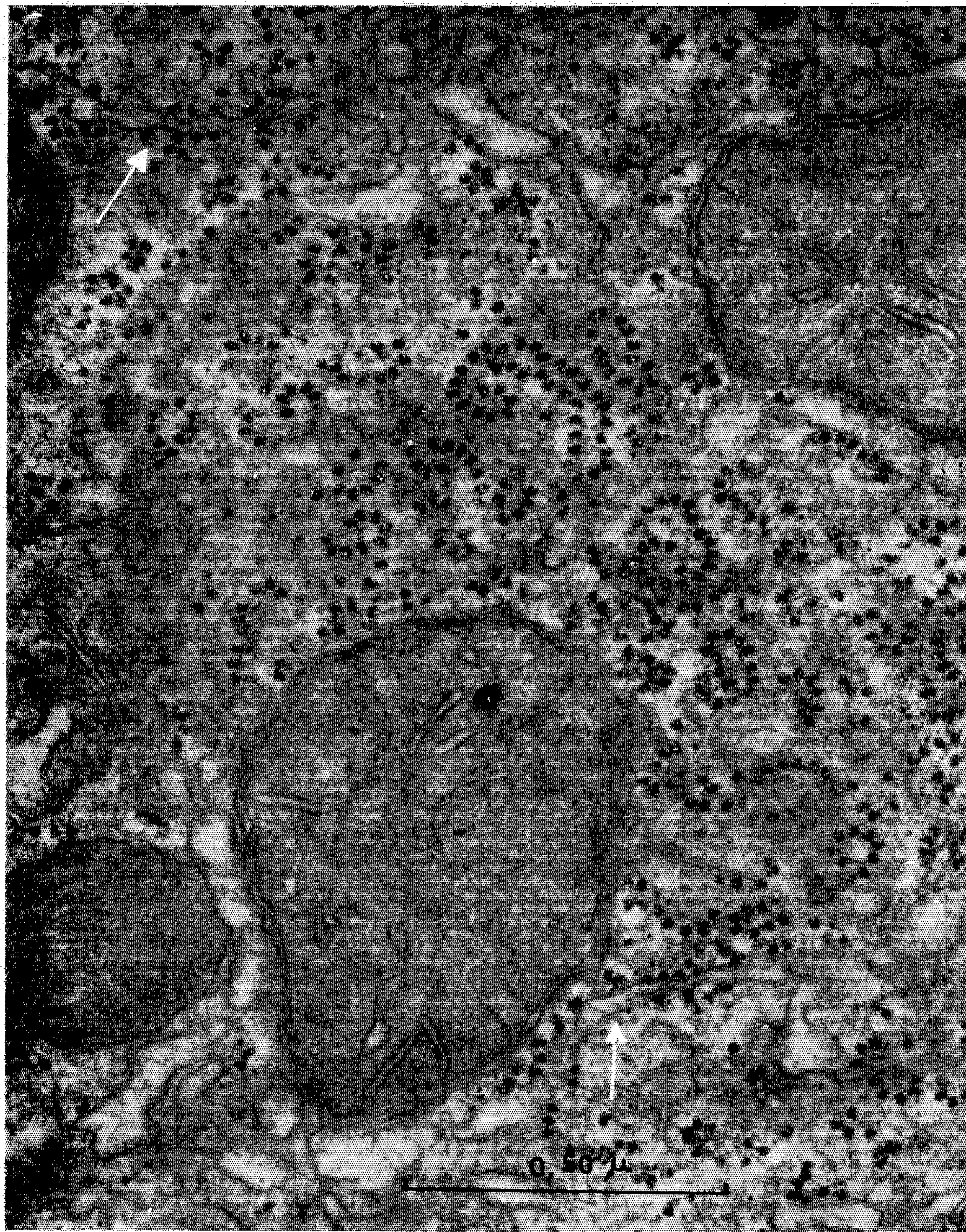
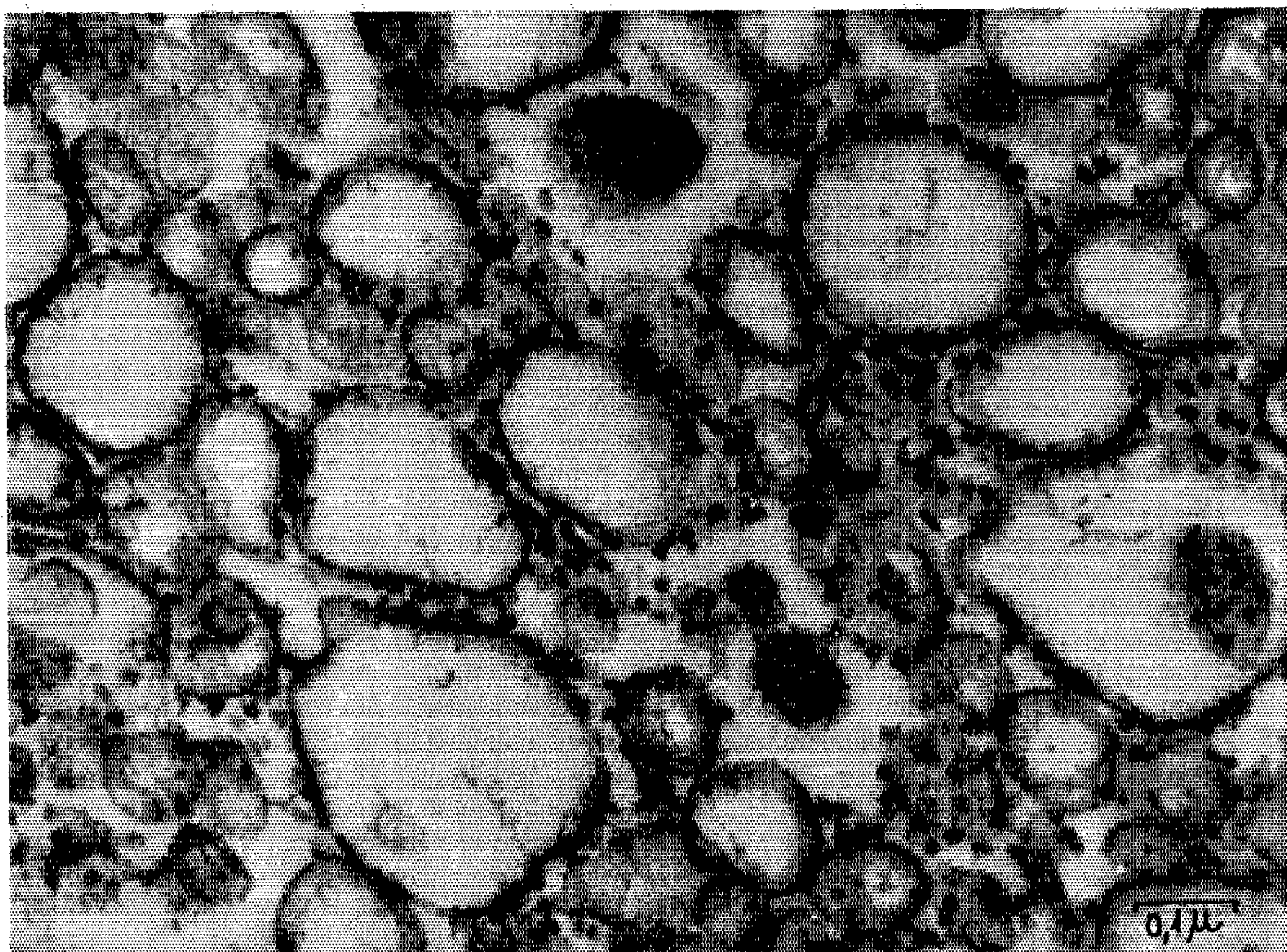
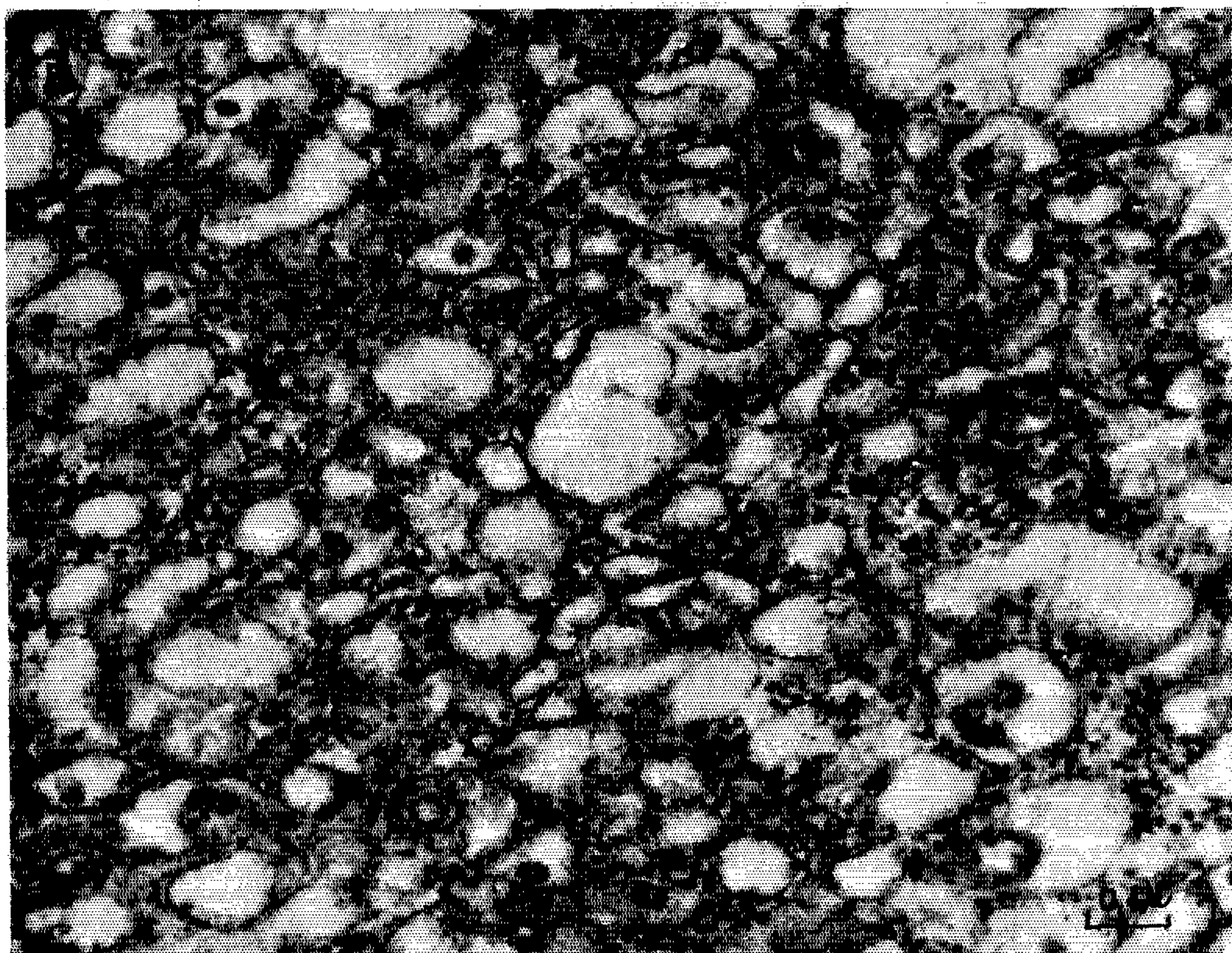

0, 50 μ

PLANCHE VI





Pl. IV. — Fraction isolée après incubation en milieu B, préparation ombrée au platine. La fraction est constituée en grande partie par des ribosomes isolés ou formés par deux unités (cartouche). Quelques ribosomes sont encore liés entre eux par un filament. Des fragments de filaments sont également visibles attachés à des ribosomes isolés (cartouche). (× 115 000; cartouches, × 150 000.)

Pl. V. — Coupe mince de foie de rat, maintenu à jeun pendant 24 h, fixation au tétroxyde d'osmium, enrobage à l'Epon, coloration à l'acétate d'uranyle. Les ribosomes forment de longues chaînes, rosettes et spirales. L'association avec les membranes du réticulum endoplasmique est évidente seulement pour quelques éléments (→). (× 102 500.)

Pl. VI. — A. Coupe mince de la couche inférieure située à l'interphase entre 1,5 et 2 M. Cette couche a été isolée, fixée au tétroxyde d'osmium et enrobée dans du méthacrylate. Coloration à l'acétate d'uranyle. Elle est constituée par des fragments d'ergastoplasme avec des ribosomes attachés à la surface des membranes. (× 103 500.)

B. La même couche inférieure située à l'interphase a été isolée, resuspendue dans du milieu B, homogénéisée et centrifugée à nouveau dans le même gradient discontinu de saccharose. A l'interphase entre 1,5 et 2 M, la couche réapparaît, elle est isolée, fixée et enrobée. Dans la préparation colorée avec l'acétate d'uranyle, on peut mettre en évidence que les ribosomes demeurent attachés aux membranes. (× 75 000.)

posées sont constituées essentiellement de fragments de réticulum endoplasmique sans ribosomes.

La possibilité d'isoler deux composants principaux (polyribosomes isolés et fragments d'ergastoplasme) à partir du foie de Rat pose le problème suivant : ces deux systèmes préexistent-ils séparément dans la cellule hépatique intacte ou bien les polyribosomes isolés proviennent-ils surtout du détachement des chaînes de ribosomes à partir des membranes auxquelles elles seraient faiblement liées ?

Pour répondre à cette question on a étudié des fragments intacts de foie de Rat prélevés chez des animaux à jeun depuis 24 h, puisque pour l'isolement des ribosomes on avait également utilisé des rats à jeun afin d'éliminer le glycogène. Dans les coupes minces de ces préparations on observe que les ribosomes peuvent être disposés à la surface du réticulum endoplasmique formant l'ergastoplasme classique, mais qu'une grande partie d'entre eux sont présents sous forme d'agrégats ou de rosettes apparemment non associés aux membranes (*pl. V*).

Un argument supplémentaire en faveur du concept que la plus grande partie des polyribosomes isolés n'est pas due au détachement des particules contenant du RNA est apportée aussi par l'expérience suivante :

La couche inférieure située au niveau de l'interphase 1,5 et 2 M a été resuspendue dans le milieu B, homogénéisée et soumise à nouveau à la centrifugation dans un gradient discontinu de saccharose. Une fois encore la couche se situe à l'interphase 1,5 et 2 M, tandis qu'il n'y a pas la formation du culot constitué par les polyribosomes.

L'examen au microscope électronique de cette couche située à l'interphase montre qu'elle est formée de fragments d'ergastoplasme avec de

nombreux ribosomes qui sont restés attachés à la surface des membranes (*pl. VI*, B).

En conclusion, il est donc possible avec la méthode décrite, d'isoler à partir du foie de Rat, des agrégats de ribosomes liés entre eux par un filament (polyribosomes) et un autre composant cytoplasmique formé par des granules ribonucléoprotéiques étroitement associés aux membranes (ergastoplasme). Ces deux systèmes actifs dans la synthèse protéique préexistent dans le cytoplasme des cellules hépatiques intactes.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) J. R. WARNER, A. RICH et C. E. HALL, *Science*, 138, 1962, p. 1399-1403.
(2) H. S. SLAYTER, J. R. WARNER, A. RICH et C. E. HALL, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 652-657.
(3) J. R. WARNER, P. M. KNOPF et A. RICH, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 49, 1962, p. 122-128.
(4) T. STAEHELIN, F. O. WETTSTEIN, H. OURA et H. NOLL, *Nature*, 201, 1964, p. 264-270.
(5) H. BLOEMENDAL, W. S. BONT et E. L. BENEDETTI, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 177-180.
(6) H. E. HUXLEY, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 281-308.
(7) C. E. HALL, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 613-618.
(8) H. E. HUXLEY et G. ZUBAY, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 10-18.
(9) P. J. HIGHTON et M. BEER, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 70-77.

(*Antoni Van Leeuwenhoek Huis,*
Institut Néerlandais du Cancer, Amsterdam, Pays-Bas.)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Un cas de double rétrocontrôle : la chaîne de biosynthèse de l'uracile chez la Levure.* Note (*) de M. **François Lacroute**, présentée par M. Lucien Plantefol.

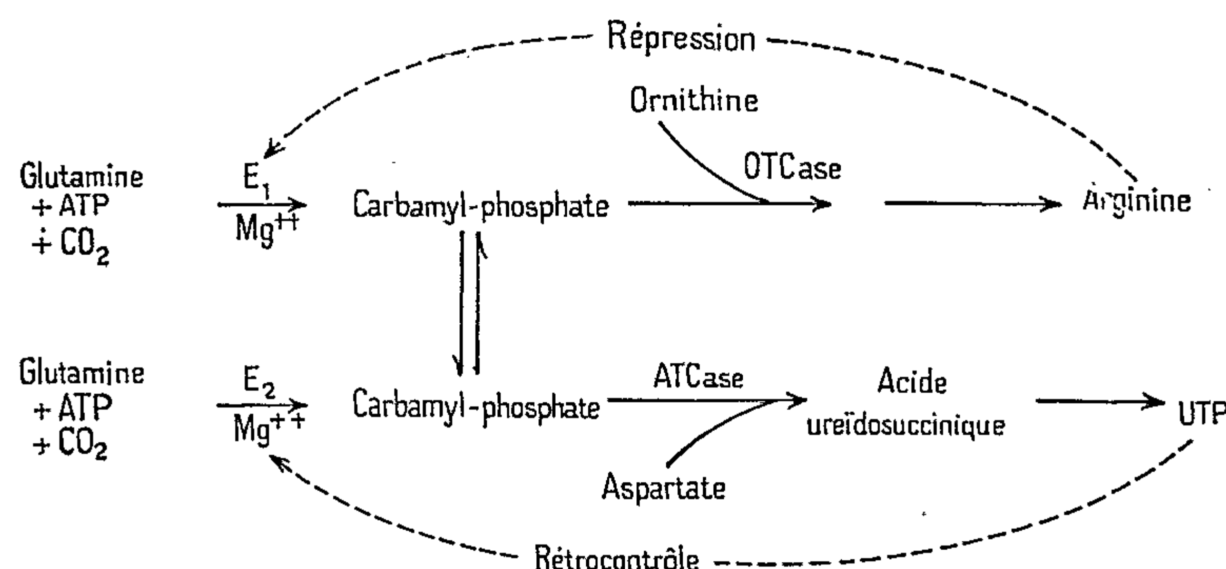
Un ensemble de données enzymatiques et génétiques suggèrent que les deux premières étapes de la biosynthèse de l'uracile, la formation du carbamyl-phosphate et sa condensation avec l'acide aspartique, sont assurées par une seule enzyme. Cette enzyme aurait au moins trois sites, deux catalysant ces deux premières étapes et le troisième assurant leur rétrocontrôle par l'uridine triphosphate.

J'ai cherché à obtenir après mutagenèse par l'acide nitreux des mutants de *Saccharomyces cerevisiæ* qui présenteraient une exigence simultanée en uracile et en arginine par bloquage de la synthèse du carbamyl-phosphate. Un tel mutant a effectivement été obtenu, mais l'analyse génétique a montré qu'il s'agissait en réalité de deux mutations génétiquement non liées et récessives. La première mutation appelée E_1^- conduit à un phénotype sauvage sur milieu minimal, mais provoque une exigence absolue en arginine sur un milieu contenant de l'uracile. La deuxième mutation appelée E_2^- conduit à un phénotype sauvage sur tous les milieux, mais cause une légère diminution du taux de croissance en présence d'arginine (cette diminution disparaît quand on ajoute de l'uracile). Un haploïde possédant simultanément ces deux mutations, comme la souche originale, a un besoin absolu d'arginine et d'uracile pour sa croissance ([1]).

L'hypothèse la plus vraisemblable est d'admettre que la synthèse du carbamyl-phosphate se fait indépendamment pour la chaîne de l'uracile et pour la chaîne de l'arginine, ainsi que le suppose Davis ([2]).

Un schéma qui rend entièrement compte des données précédentes est représenté dans le tableau I. Avec André Pierard, nous avons montré que l'étude enzymatique le confirmait entièrement. En particulier, nous avons trouvé que l'activité carbamyl-phosphate synthétase contrôlée par le gène E_2^+ était sensible au rétrocontrôle par l'uridine triphosphate (UTP)

Tableau I.



(plus de 90 % d'inhibition par l'UTP 5.10^{-3} M) et que l'activité contrôlée par le gène E_1^r était insensible à cette inhibition ([1]).

Le test génétique d'allélisme effectué entre le gène ur_{2-2} qui contrôle l'aspartique transcarbamylase (ATCase) et le gène E_2^- indique que ces deux gènes sont alléliques ou fortement liés. En effet, sur 166 spores obtenues par sporulation du diploïde $E_2^-E_1^- \times ur_{2-2}E_1^+$, je n'ai pas retrouvé une seule souche E_1^- qui ne possède également, soit le gène E_2^-, soit le gène ur_{2-2}. Cet allélisme est parallèle à ce qui a été observé sur *Neurospora* par Woodward et Davis ([3]).

Un test physiologique a été effectué sur 19 mutants ur_2 n'ayant pas d'activité ATCase pour déterminer s'ils présentaient ou ne présentaient pas l'activité E_2^+. Ce test a montré que 10 d'entre eux avaient perdu l'activité E_2^+.

On a introduit dans une même souche haploïde la mutation E_1^- et la mutation FU_{2-2}^r allélique de ur_2 et qui conduit à une ATCase insensible à l'UTP ([4]). La souche obtenue pousse sur milieu minimal et peut croître sur uracile sans qu'on ajoute d'arginine. Cela montre que l'activité E_2^+ qui existe dans cette souche a perdu sa sensibilité à l'UTP, comme l'ATCase. Par contre, si l'on effectue la même opération avec la mutation FU_{2-5}^r, on obtient une souche exigeant à la fois l'arginine et l'uracile. Cela montre que la désensibilisation de l'ATCase a été accompagnée d'une perte de l'activité E_2.

L'activité spécifique de l'ATCase des mutants FU_{2-2}^r et FU_{2-5}^r est 1/5 de celle d'une souche sauvage. Elle est due à une forte répression par l'accumulation du produit final et non à une perte d'activité par molécule d'enzyme. En effet, si l'on empêche l'accumulation des pyrimidines par l'introduction d'un bloc ur_3, on obtient une activité spécifique triple de celle de la souche sauvage et identique à celle du mutant ur_3 simple ([4]).

Il semble donc que le site d'activité de l'ATCase n'ait pas été lésé par la mutation de désensibilisation à l'UTP.

En résumé, il est possible d'obtenir, par un seul événement mutationnel, des souches présentant des combinaisons variées des activités CPase et ATCase, et de leur sensibilité au rétrocontrôle par l'UTP. Les combinaisons déjà obtenues sont indiquées dans le tableau II.

Le mutant ur_{2-20} qui n'a pas d'activité de l'ATCase, complémente *in vivo* d'autres mutants ur_2, en particulier le mutant ur_{2-2}. Comme il est fréquent dans les cas de complémentation que l'on ait affaire à des enzymes polymériques, il est vraisemblable que c'est ici aussi le cas. D'ailleurs Gerhart et Pardee ont montré que l'ATCase d'*E. Coli* est un tétramère ([5]).

Les faits principaux qui ressortent de notre étude sont que les activités CPase et ATCase peuvent être perdues par un seul événement mutationnel et que les sensibilités au rétrocontrôle de ces deux activités peuvent aussi être perdues par un seul événement mutationnel, allélique du précédent.

....

TABLEAU II.

Le tableau indique les activités enzymatiques et les sensibilités au rétrocontrôle de la CPase et de l'ATCase, suivant la mutation examinée.

	Carbamyl-phosphate synthétase.		Aspartique transcarbamylase.	
Gène.	Activité.	Sensibilité.	Activité.	Sensibilité.
+	+	+	+	+
E_2^-	—		+	+
ur_{2-2}	+	+	—	
ur_{2-4}	—		—	
FU^r_{2-2}	+	—	+	—
FU^r_{2-5}	—		+	—

L'hypothèse la plus simple est que l'enzyme fonctionnelle comporte un site d'activité CPase, un site d'activité ATCase et un (ou deux) sites d'inhibition. Il se pourrait également que les deux enzymes soient distinctes et comportent un élément de rétrocontrôle (par exemple une chaîne polypeptidique) qui leur soit commun. Seule une étude enzymatique plus poussée permettra de clarifier ces problèmes (6).

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) F. LACROUTE, A. PIERARD, M. GRENSON et J. M. WIAME, *Archives Internationales de Physiologie et de Biochimie*, 72, 1964.

(2) R. H. DAVIS, *Science*, 142, 1963, p. 1652.

(3) V. W. WOODWARD et R. H. DAVIS, *Heredity*, 18, 1963, p. 21.

(4) F. LACROUTE et P. P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2172.

(5) J. C. GERHART et A. B. PARDEE, *Cold Spring Harbor Symposia*, 1963, p. 491.

(6) Ce travail a bénéficié de l'aide de la fondation Rockefeller au Laboratoire de Génétique physiologique.

(*Laboratoire Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CANCÉROLOGIE. — *Étude par immunofluorescence des antigènes ribosomaux dans les cellules d'ascite tumorale de Souris*. Note (*) de
M. **Hong-Bich-Vuong**, Mlle **Evelyne Nahon** et Mme **Fanny Lacour**,
présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les anticorps antiribosomes de cellules ascitiques de souris ont été conjugués avec l'isothiocyanate de fluorescéine. Ces anticorps fluorescents ont permis de mettre en évidence des antigènes ribosomaux dans le cytoplasme et en quantité moindre dans le noyau des cellules ascitiques fixées.

L'immunisation de lapins par des ribosomes provenant de cellules tumorales ascitiques de souris provoque la formation d'anticorps qui réagissent spécifiquement avec les protéines et le RNA des ribosomes. L'étude de ces anticorps a pu être faite *in vitro* par la technique de la double diffusion en milieu gélifié [(1), (2), (3)]. Une étude de leur activité biologique a été également entreprise *in vivo* (4). Nous nous sommes proposés de poursuivre l'étude des réactions antigéniques des ribosomes par l'immunofluorescence qui présente l'avantage de permettre de localiser celles-ci dans la cellule.

Matériel et Méthode. — Des lapins ont été immunisés par des ribosomes de cellules d'ascite FLs de souris (5) suivant la méthode précédemment décrite (1).

Séparation des anticorps. — Les immunsérums ont été fractionnés par le sulfate d'ammonium à 40 % de saturation et les anticorps antiribosomes ont été caractérisés par :

— immunoprécipitation avec la fraction globuline d'un antisérum de chèvre antiglobulines de lapin;

— électrophorèse en gradient de saccharose : leur migration est comparable à tous points de vue à celle des γ-globulines;

— leur coefficient de sédimentation déterminé par centrifugation dans la centrifugeuse « Spinco analytique » $S_{20} = 6,2$.

Conjugaison des anticorps. — Les anticorps sont conjugués avec l'isothiocyanate de fluorescéine (ITCF cristallisée Prolabo) suivant la technique de Goldstein modifiée par Burtin (6) :

— les globulines et l'ITCF (1,5 mg d'ITCF pour 100 mg de γ-globulines) sont tamponnées à pH 9 et laissées en contact pendant une nuit à + 4°C avec agitation;

— on filtre les anticorps conjugués sur une colonne de Séphadex G 25 (30 × 2 cm).

Après ce passage, une partie de l'ITCF est éliminée; une lecture à 280 mμ et 495 mμ permet d'après une courbe étalon de faire le rapport ITCF/protéines qui est de 5.10^{-3}.

Absorption des anticorps. — Les anticorps sont absorbés spécifiquement par additions successives de ribosomes d'ascite FLs en quantités croissantes jusqu'à disparition de la réaction d'immunoprécipitation en gélose.

Cellules. — Les cellules proviennent de souris RAP porteuses d'ascite FLs. Elles sont prélevées entre les 5e et 9e jours à compter du jour d'inoculation, avant la fin de la phase exponentielle de leur multiplication. Des cellules d'ascite d'Ehrlich et de Krebs ont également été utilisées.

On fait agir pendant 30 mn les anticorps conjugués, sur les frottis fixés à l'acétone pendant 5 mn. On lave deux fois avec ClNa 0,14 M tamponné à pH 7, puis une fois à l'eau distillée.

La technique indirecte dite « en sandwich » (7) a également été éprouvée. On fait agir sur les cellules fixées les anticorps antiribosomes non conjugués, puis les globulines de souris antiglobulines de lapin marquées à l'ITCF de provenance commerciale (Eurobio).

Les préparations témoins sont :

1° des préparations fixées et non traitées;

2° des préparations fixées sur lesquelles on fait agir les anticorps conjugués préalablement absorbés par des ribosomes homologues;

3° des préparations fixées traitées par un sérum normal non conjugué de lapin, puis par des globulines de souris antiglobulines de lapin marquées à l'ITCF;

4° des cellules fixées traitées par un sérum normal non conjugué de lapin, puis par les anticorps antiribosomes conjugués.

Dispositif d'observation. — Nous utilisons pour l'observation :

— un microscope Zeiss standard GFL avec dispositif de contraste de phase;

— une source d'ultraviolet Osram HBO 200 à vapeur de mercure à très haute pression;

— deux filtres d'excitation BG 12;

— deux filtres oculaires d'arrêt incorporés dans un dispositif du tube intermédiaire.

Résultats. — Les cellules FLs fixent les anticorps antiribosomes conjugués avec l'ITCF.

Dans le cytoplasme les granulations fluorescentes sont si nombreuses et si intensément lumineuses qu'elles donnent l'aspect d'une coloration presque homogène. Dans les noyaux on observe des granulations beaucoup moins nombreuses mais leur fluorescence égale en intensité celle du cytoplasme. Ainsi le cytoplasme est presque uniformément lumineux, tandis que le noyau se présente comme un ensemble nettement hétérogène (*fig.* 1).

Les résultats sont identiques lorsqu'on utilise la méthode indirecte. Cependant une fluorescence non spécifique subsiste dans toutes les préparations. Des réactions croisées avec les cellules d'ascite d'Ehrlich et de Krebs

ont été notées; toutefois ces résultats étaient variables, et nécessitent une étude comparative précise.

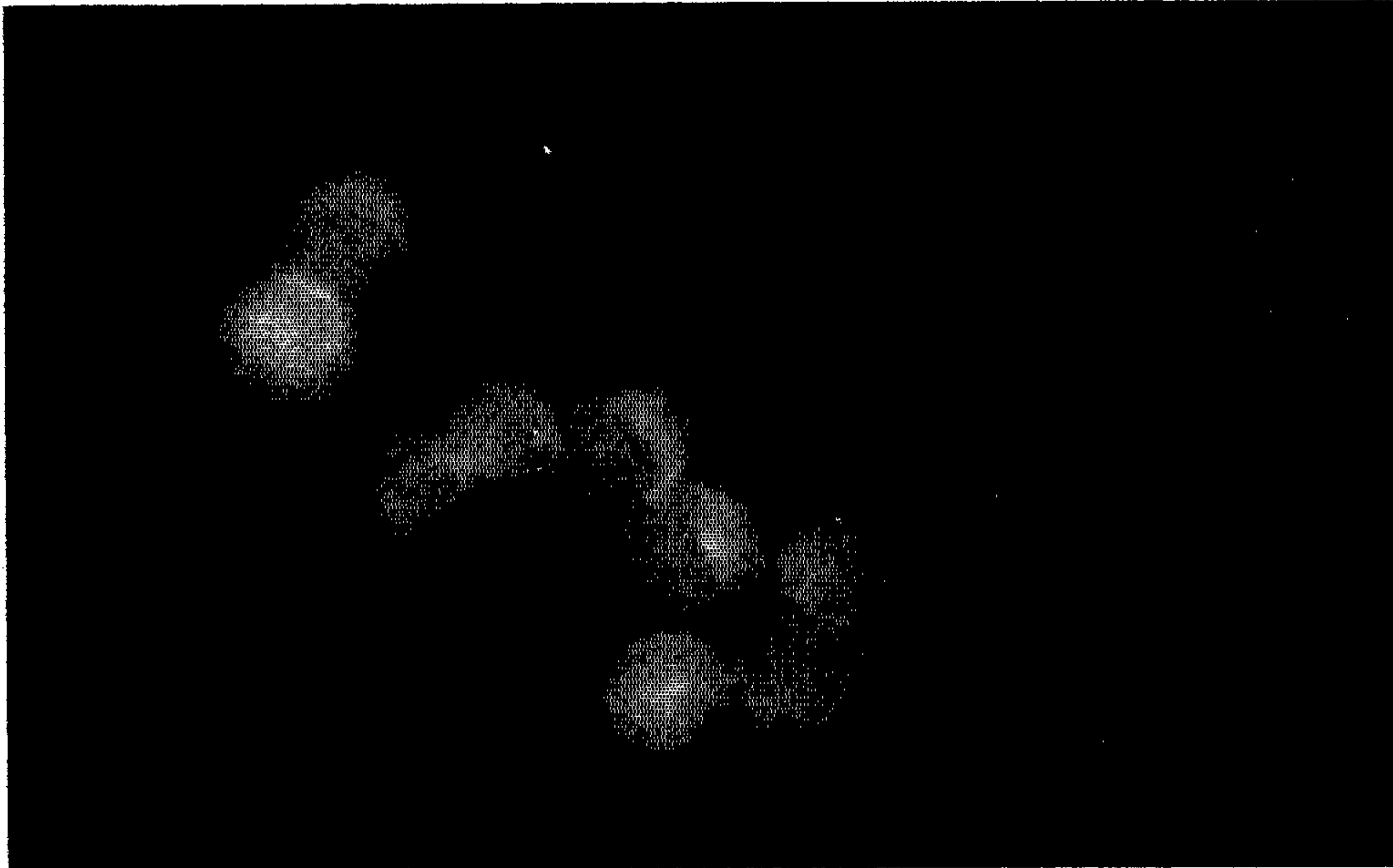


Fig. 1. — Cellules ascitiques FLs colorées par les anticorps antiribosomes conjugués avec l'ITCF : noter les granulations fluorescentes dans le cytoplasme et dans le noyau (G × 800).



Fig. 2. — Cellules ascitiques FLs traitées par l'antisérum antiribosomes conjugués avec l'ITCF et absorbé par des ribosomes homologues. On distingue à peine les cellules (G × 800).

Dans les préparations témoins (séries 1 à 3), on n'a pas observé de fixation d'anticorps fluorescents. Seule une très faible fluorescence naturelle subsiste, nullement comparable à celle des cellules traitées par les anticorps conjugués (*fig.* 2).

Par contre, les globulines normales de lapin ne se fixent pas sur les ribosomes et n'empêchent pas leur coloration ultérieure par les anticorps fluorescents (série 4).

Les anticorps antiribosomes conjugués avec l'ITCF se fixent donc spécifiquement sur les ribosomes intracellulaires. En effet, lorsqu'on fait agir sur les cellules les anticorps conjugués préalablement absorbés par les ribosomes homologues, la fluorescence disparaît presque entièrement et devient alors équivalente à la fluorescence naturelle des cellules fixées et non traitées.

Par contre, la fixation des anticorps antiribosomes marqués n'est pas inhibée après action du sérum N de lapin.

Enfin, les anticorps marqués antiglobulines de lapin se fixent sur des cellules préalablement traitées par les anticorps antiribosomes, et ne colorent pas ou peu des cellules traitées par des globulines d'un sérum normal.

Conclusion. — Les résultats obtenus montrent que des anticorps antiribosomes permettent par la méthode directe ou indirecte de mettre en évidence des antigènes ribosomaux dans le cytoplasme. Ces anticorps fluorescents se fixent également dans le noyau, ce qui confirme l'existence de ribosomes nucléaires, démontrée récemment par des méthodes biochimiques [8]. Ces derniers semblent être en quantité nettement moindre que dans le cytoplasme.

(*) Séance du 22 juin 1964.

[1] F. Lacour, J. Harel, L. Harel et J. Hermet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1161.
[2] F. Lacour, J. Harel, L. Harel et E. Nahon, *Comptes rendus*. 255, 1962, p. 2322.
[3] F. Lacour, J. Harel, L. Harel et E. Nahon, *Nature* (sous presse).
[4] F. Lacour, E. Nahon et C. Verger, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2357.
[5] F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Canc. Inst.*, 24, 1960, p. 301.
[6] P. Burtin et D. Buffe, *Soc. Exp. Biol. and Med.*, 114, 1963, p. 171.
[7] A. H. Coons, E. H. Leduc et J. M. Commely, *J. Exp. Med.*, 102, 1955, p. 49.
[8] M. L. Birnstiel, M. I. H. Chipchase et B. B. Hyde, *B. B. A.*, 76, 1963, p. 454.

(*Laboratoire d'Immunologie, Institut Gustave-Roussy, Villejuif, Seine.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 AOUT 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

Le **Comité organisateur** invite l'Académie à se faire représenter aux cérémonies qui auront lieu à Bruxelles les 19, 20 et 21 octobre 1964, à l'occasion du 4e centenaire de la mort d'**André Vésale**.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Léon Binet** adresse en hommage à l'Académie le texte d'une conférence faite par lui au Palais de la Découverte le 14 mars 1964 et intitulée : *Les plantes et le Médecin.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférences données au Palais de la Découverte : le 14 mars 1964 (n° A 302), par Georges Cuvier : *Les aspects biologiques de la découverte*; (n° A 306), par Georges Le Moan : *Problèmes posés par les résidus des pesticides dans l'alimentation;* le 21 mars 1964 (n° A 304), par Pierre Urbain : *Les centres modernes de recherche climatologique physique, biologique et médicale.*

2° Académie de la République populaire Roumaine : *Paraboloidul eliptic şi hiperbolic în construcţii*, par Aurel A. Beleş et Mircea Soare.

3° Republik Indonesia. Departemen perindustrian dasar/pertambangan. Djawatan Geologi. *Peta geologi indonesia*, n° 1. — *Publikasi chusus*, n° 1. — *Publikasi teknik*, *Seri paleontologi*, nos 1 et 2. — *Seri geologi ekonomi*, nos 1, 2 et 3.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Albert Policard** lit une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur, **Gaston Delépine**, 1873-1963. Cette notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Roger Heim s'exprime en ces termes :

Le 10e Congrès International de Botanique vient de tenir ses assises à Édimbourg, du 3 au 12 août, et sa réussite fut tout d'abord le résultat d'une organisation exemplaire et du choix heureux d'un nombre appréciable de symposiums dont les sujets d'actualité étaient particulièrement dignes d'intérêt. C'est ainsi que plus de 3 000 congressistes se sont répartis autour de ces centres où les exposés et les discussions ont été souvent de haute qualité : relations des sols avec la distribution des végétaux, influence des radiations sur les plantes, introduction des pollens dans l'étude des flores tropicales, structure des membranes chez les microorganismes, rôle de l'hybridation dans l'évolution, champignons aquatiques et marins, rôle des glaciations du quaternaire dans l'évolution des flores septentrionales, rapports mycorhiziques, cartes botaniques du monde, voici quelques-uns des objets de ces colloques qui ont permis de faire le point de nombreux problèmes. Deux vérités essentielles se sont manifestées durant ces exposés : d'une part, l'introduction des méthodes physico-chimiques en biologie est apparue dans toute son importance, d'autre part le souci de tenir compte des données écologiques dans l'étude des flores et des groupements végétaux s'est affirmé. L'accueil de nos collègues de Grande-Bretagne a été comme d'habitude particulièrement chaleureux et les organisateurs avaient eu la pensée de demander au représentant de notre Académie de parler aux noms des membres étrangers lors de la séance inaugurale solennelle.

Ajoutons que le Conseil de l'Union Internationale des Sciences biologiques, dont la session se tenait en même temps que le Congrès et qui a désigné Sir George Taylor comme nouveau président de la Division de Botanique, a proposé que le prochain Congrès se réunisse en 1969 à Seattle (États-Unis).

Du point de vue français, cet important rassemblement conduit à des remarques dont le sens rejoint celui auquel des manifestations du même ordre, dans d'autres domaines de la science, ont pu mener à tout instant. On a pu constater dans les Congrès internationaux de cette nature, que la langue française était de moins en moins entendue. Bien mieux, une bonne partie des jeunes botanistes français qui assistaient à celui d'Édimbourg ont cru devoir présenter leur exposé en anglais, ce qui était d'ailleurs en contradiction formelle avec les directives des Relations Culturelles. Il est bien évident que la situation à ce propos s'aggrave à chaque Congrès, et il est à prévoir que celui de Seattle sera en fait pratiquement et exclusivement anglo-saxon.

Cette constatation n'implique pas la moindre critique à l'égard des organisateurs de celui qui vient de s'achever. Bien au contraire. A leur endroit, les plus grands éloges et l'expression de notre sincère et profonde gratitude s'ajoutent à nos vives félicitations. Mais, vue de notre propre siège, la question linguistique apparaît très grave. Nombreux sont les collègues étrangers francophones qui ont appuyé nos inquiétudes, avec beaucoup plus de chaleur et de conviction que certains Français même.

A notre avis, le problème de la participation française aux grands Congrès internationaux est à réexaminer entièrement ici même et, nous voulons l'espérer, sur le plan gouvernemental. D'une part, les pouvoirs publics ne sauraient continuer à tolérer que des Français, qui bénéficient des subsides de notre Gouvernement, se croient autorisés à présenter leurs Notes en anglais alors que des collègues d'Amérique Latine, d'U. R. S. S., du Portugal s'expriment en français et déplorent n'être pas plus nombreux, d'autre part, ne devons-nous pas nous préparer à suivre l'exemple des physiologistes — qui a été une pleine réussite —, et, pour le domaine qui fait l'objet de mon intervention, à encourager la création d'une *Association des botanistes de langue française* à laquelle, j'en suis encore mieux persuadé aujourd'hui, de multiples collègues étrangers seraient heureux de se joindre. Je me suis permis de suggérer cette innovation. A ceux des jeunes savants français qui ont conscience de l'enjeu — il n'est pas étranger au propre avenir de notre pays et, à long terme, au rayonnement de la science française — de se prononcer.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE DE BOOLE. — *Définition et propriétés de certaines familles de fonctions booléennes croissantes.* Note (*) de M. **Claude Benzaken**, transmise par M. Jean Leray.

Il est démontré quatre théorèmes, l'un sur l'existence de telles familles, l'autre sur leur emboîtement, un troisième sur le mode de construction de ces familles, le quatrième sur l'unicité.

Dans l'ensemble Ω des fonctions booléennes finies, on considère les deux opérations élémentaires suivantes :

— Réduction : On rend égales p des n variables de f pour obtenir une nouvelle fonction $\tilde{f}$;

— Composition : Une des variables de f est remplacée par le résultat d'une autre fonction φ.

On désigne alors sous le nom de *famille* toute partie $J \subset \Omega$ qui est égale à sa fermeture transitive par rapport aux opérations élémentaires.

La recherche complète et exhaustive des familles a été entreprise dans ([1]) à l'exception de huit zones où l'on était en mesure de supposer l'existence d'une infinité dénombrable de familles emboîtées.

Étant donnés les caractères de dualité, ces huit zones peuvent se réduire à quatre. Un théorème permet de réduire encore ces quatre zones à une seule. Ce sont les résultats de l'étude de cette zone qui sont donnés ici.

Cette zone se situe dans la famille MS ([1]) ensemble des fonctions booléennes croissantes $(X_1 \geqq X_2 \rightarrow f(X_1) \geqq f(X_2))$, non constantes, et surimpaires (c'est-à-dire telles que $f(X) \geqq f^*(X)$, f^* étant la duale de f).

MS contient :

— La sous-famille maximale $\mathrm{MI}\,(f(X) = f^*(X))$ engendrée par la fonction majorité $S_{2,3}(x, y, z) = xy + yz + zx$ ([1]);

— La sous-famille non maximale $\mathrm{M}\Sigma$ ensemble des fonctions f où il existe au moins une variable privilégiée x telle que

$$f(x, y, \ldots, t) = x + \varphi(y, \ldots, t).$$

La famille $\mathrm{M}\Sigma$ est engendrée par la fonction $U(x, y, z) = x + yz$ ([1]).

Définition de MS_p. — p étant un entier $\geqq 3$ on désigne par MS_p l'ensemble des fonctions $f \in \mathrm{MS}$ telles que toute réduite de f à moins de p variable est $\in \mathrm{M}\Sigma$.

Théorème 1. — MS_p *est une famille.*

Car les réduites de f conservent la propriété de MS_p; quant à la stabilité vis-à-vis de la composition si

$$f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in MS_p \quad \text{et} \quad \varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n \in MS_p$$

la composée $\mathcal{O}(Y) = f(\varphi_1(Y), \ldots, \varphi_n(Y))$ est $\in MS_p$. Sinon, en réduisant les variables Y à q ($< p$) variables Z, $\mathcal{O}(Y)$ se réduit à $\tilde{\mathcal{O}}(Z) \notin M\Sigma$. Mais chaque φ_i se réduit à $\tilde{\varphi}_i \in M\Sigma$ et donc

$$\exists z_{\varphi_i} \in Z : z_{\varphi_i} \leq \tilde{\varphi}_i(Z).$$

D'où (croissance de f) $f(., z_{\varphi_i}) \leq \tilde{\mathcal{O}}(Z)$.

Au premier membre on aurait alors une fonction $M\Sigma$ et au deuxième une fonction non $M\Sigma$, ce qui est absurde.

Théorème 2. — *Nous avons* $MS_3 = MS \supset MS_4 \supset MS_5 \ldots \supset M\Sigma = MS_\infty$ *strictement.*

— $MS_3 = MS$, car $MS_3 \subset MS$ et les réduites de $f \in MS$ à deux variables u, v ne peuvent être uv qui n'est pas MS;

— $M\Sigma = MS_\infty$ car une $f \in M\Sigma$ satisfait à la définition de MS_p aussi grand soit p;

— L'inclusion évidente $MS_p \supset MS_{p+1}$ est stricte; il suffit d'examiner la fonction

$$S_{2,p}(x_1, \ldots, x_p) = \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j}} x_i x_j.$$

Propriété 1. — MS_p est l'ensemble des fonctions non réductibles à $S_{2,r}(\forall r < p)$ en désignant par $S_{2,r}$ la fonction

$$S_{2,r}(x_1, x_2, \ldots, x_r) = \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} x_i x_j.$$

Propriété 2. — Si $f \in MS_p$ et $g \geq f$, alors $g \in MS_p$.

Définition. — L'indice d'une fonction $f \notin M\Sigma$ est le plus petit entier p tel que f est réductible à $S_{2,p}$.

[On démontre ([1]) que toute fonction $f \notin M\Sigma$ est réductible à $S_{2,p}$.]

Théorème 3. — *Pour* $p \geq 4$, $S_{2,p}$ *engendre la famille* MS_p.

Les étapes sont les suivantes :

— $S_{2,p}$ engendre $M\Sigma$, car se réduit à $V(x, y, z) = x + yz$;

— Si f est engendrée par $S_{2,p}$ et si $g > f$, g est engendrée par $S_{2,p}$ (la fonction V permet de rajouter n'importe quel monome à f).

En particulier, $S_{2,p}$ engendre $S_{2,q}(q > p)$:

— Soit $f \in MS_p$, $\notin M\Sigma$ et d'indice $q (q \geq p)$.

f se réduit à $S_{2,q}$. Donc il existe une partition des variables de f en q classes $S_1, S_2, \ldots, S_q$ telles que si l'on égale toutes les variables de S_i à une seule s_i, f devienne égale à $S_{2,q}$.

Considérons les monomes m_i (produit des variables de S_i).

Il est facile de vérifier que

$$m_i m_j \leqq f \qquad (i \neq j),$$
$$\varphi_i = m_i + f > f \text{ strictement,}$$

d'où

$$\varphi_i \varphi_j = f \qquad (i \neq j).$$

Alors

$$f = S_{2,q}(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_q).$$

En recommençant le processus sur les fonctions $\varphi(> f)$, on aboutira à engendrer des fonctions MΣ (ce qui est possible).

Théorème 4. — *Les seules familles maximales de* MS = MS_3 *sont* MI *et* MS_4. *La famille* MS_{p+1} *est la seule famille maximale de* $MS_p (p \geqq 4)$.

— MI est maximale dans MS (1);

— MS_4 est maximale dans MS, car une fonction MS non MS_4 se réduit à $S_{2,3}$ (générateur de MI) qui, avec la fonction $\sigma(u, v) = u + v (\in MS_4)$, permet d'engendrer MS.

Ce sont les seules, car une fonction MS qui n'appartient ni à MS_4 ni à MI se réduit à $S_{2,3}$ et à σ.

— MS_{p+1} est la seule sous-famille maximale de MS_p, car une fonction MS_p étrangère à MS_{p+1} a pour indice p et se réduit à $S_{2,p}$ générateur de MS_p.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) J. Kuntzmann, *Théorie des familles de fonctions booléennes* (à paraître dans le *Journal des Mathématiques pures et appliquées*).

(*S*t*-Nizier-du-Moucherotte, Isère.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Expansion d'homomorphismes en foncteurs.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Paul Montel.

Théorème d'expansion « universelle » d'un homomorphisme entre graphes multiplicatifs en un foncteur, permettant de rendre inversibles les éléments de deux classes données. Application au perfectionnement d'une catégorie.

Nous utilisons les notations de (1) et (2). En particulier, si $K^{\cdot}$ est une catégorie, $R(K^{\cdot})$ désigne la sous-catégorie des éléments réguliers.

1. Couples $\overline{p}$-distingués.

Définition. — Soit $\overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot})$ un homomorphisme entre graphes multiplicatifs (2) tel que $H^{\cdot}$ soit une catégorie. On dira que $(F, \overline{F})$ est un *couple* $\overline{p}$-*distingué* si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° $\overline{F}^{\cdot}$ est une sous-catégorie de $R(H^{\cdot})$ et $\overline{F}^{\cdot}_0 = H^{\cdot}_0$;

2° F est une sous-classe de K telle que $\alpha(F) = p(H^{\cdot}_0)$ et $p(\overline{F}) \subset F$;

3° Si $f \in F$, $f' \in F \cap p(H)$ et $\alpha(f) = \beta(f')$, on a $(f, f') \in K^{\cdot} \star K^{\cdot}$ et $f.f' \in F$;

4° Si $f \in F$, $g_i \in p(H)$ et $f.g_1 = f.g_2$, alors $g_1 = g_2$.

Soit $(F, \overline{F})$ un couple $\overline{p}$-distingué. Nous désignons par $\sqsupset(F, \overline{p})$ la catégorie ayant pour éléments les triplets (f_2, f_1, h) tels que

$$f_i \in F, \qquad h \in H, \qquad \alpha(f_1) = p\,\alpha(h) \qquad \text{et} \qquad \alpha(f_2) = p\,\beta(h),$$

la loi de composition étant définie par

$$(f'_2, f'_1, h').(f_2, f_1, h) = (f'_2, f_1, h'.h)$$

si, et seulement si, $f_2 = f'_1$.

En particulier, si $\overline{p} = (K^{\cdot}, \iota, H^{\cdot})$, où ι est l'injection canonique de H dans K, nous poserons

$$\sqsupset(F, H^{\cdot}) = \sqsupset(F, (K^{\cdot}, \iota, H^{\cdot})).$$

Soit $\square\square(H^{\cdot}; \overline{F}, H)$ la sous-catégorie de la catégorie longitudinale des quatuors (1) de $H^{\cdot}$ formée des quatuors (h', g_2, g_1, h) tels que $g_i \in \overline{F}$.

Proposition. — $\square\square(H^{\cdot}; \overline{F}, H)$ *opère sur* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *relativement à la loi de composition*

$$(f_2, f_1, h)\,(h_2, g_2, g_1, h_1) = (f_2.p(g_2), f_1.p(g_1), h_1)$$

si, et seulement si, $h = h_2$.

2. F-expansions régulières.

Définition. — On dit qu'une catégorie $H^{\cdot}$ est une F-*expansion semi-régulière* (resp. *régulière*) de la sous-catégorie $C^{\cdot}$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° On a $F \subset R(H^{\cdot})$ (resp. $\subset H^{\cdot}_{\gamma}$), $\alpha(F) = C^{\cdot}_0 \subset F$ et $F.(F \cap C) \subset F$;

2° Pour tout $h \in H$, il existe $(h, f', f, k) \in \square(H^{\cdot}; F, H)$ tel que $k \in C$;
3° Si $f_i \in F$ et $\beta(f_2) = \beta(f_1)$, il existe $f'_i \in F \cap C$ tels que $f_1 . f'_1 = f_2 . f'_2$;
4° Si $f \in F \cap C$, $h \in C$ et $\beta(f) = \beta(h)$, il existe $(h, f, f', h') \in \square(C^{\cdot}; F \cap C, C)$.

Proposition. — *Si* $(F, \overline{F})$ *est un couple* $\overline{p}$*-distingué, où* $\overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot})$, *il existe une équivalence* τ *d'une sous-catégorie* $\overline{H}^{\cdot}$ *de* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *sur* $H^{\cdot}$ *et une sous-classe* $\overline{F}'$ *de* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *telles que* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *soit une* $\overline{F}'$*-expansion régulière de* $\overline{H}^{\cdot}$.

τ est défini par l'application

$$(p\,\beta(h),\, p\,\alpha(h),\, h) \to h$$

et $\overline{F}'$ est la classe des triplets $(f, \alpha(f), s)$ tels que $f \in F$ et $s \in H^{\cdot}_0$.

Théorème. — *Si* $H^{\cdot}$ *est une* F*-expansion semi-régulière de* $C^{\cdot}$, *alors* $(F, F \cap C)$ *est un couple* $(H^{\cdot}, \iota, C^{\cdot})$*-distingué. L'application*

$$(f_2, f_1, h) \to k \qquad si \quad (k, f_2, f_1, h) \in \square H^{\cdot}$$

définit un foncteur qui fait de $H^{\cdot}$ *une catégorie quotient strict* [2] *d'une sous-catégorie* $L^{\cdot}$ *de* $\sqsupset(F, C^{\cdot})$. *De plus,* $H^{\cdot}$ *est équivalente à la catégorie quotient strict de* $L^{\cdot}$ *par la relation d'équivalence :* $t_2 \sim t_1$ *si, et seulement si, il existe* $Q_i \in \square(C^{\cdot}; F \cap C, C)$ *tels que* $t_2 Q_2 = t_1 Q_1$.

3. Couples $\overline{p}$-distingués réguliers.

Définition. — On dira qu'un couple $(F, \overline{F})$ est $\overline{p}$*-distingué régulier* s'il vérifie les conditions suivantes :

1° $\overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot})$ est un homomorphisme entre graphes multiplicatifs, $H^{\cdot}$ est une catégorie et $(F, \overline{F})$ est un couple $\overline{p}$-distingué;
2° La restriction de p à $\overline{F}.s$ est une injection, pour tout $s \in H^{\cdot}_0$;
3° Si $f \in \overline{F}$, $h \in H$ (resp. $\in \overline{F}$) et $\beta(f) = \beta(h)$, il existe

$$(h, f, f', h') \in \square(H^{\cdot}; \overline{F}, H) \quad (\text{resp.} \in \square \overline{F}^{\cdot});$$

4° Si $(f.g_2, g_1) \in K^{\cdot} \star K^{\cdot}$, $f \in F$ et $g_i \in p(F)$, on a

$$(f.g_2).g_1 = f.(g_2.g_1).$$

Théorème. — *Si* $(F, \overline{F})$ *est un couple* $\overline{p}$*-distingué régulier, il existe une catégorie* $\hat{C}^{\cdot}$ *quotient strict de* $\sqsupset(F, \overline{p})$ *qui est une* $\hat{F}$*-expansion régulière d'une sous-catégorie* $\overline{C}^{\cdot}$ *admettant une équivalence* $\overline{\gamma}$ *sur* $\alpha(\overline{p}) = H^{\cdot}$. *De plus,* $\hat{F} \cap \overline{C} = \overline{\gamma}^{-1}(\tilde{F})$, *où* $\tilde{F}$ *est la classe des* $h \in H$ *tels qu'il existe* $f \in F$ *et* $g_i \in \overline{F}$, *avec* $h.g_1 = g_2$ *et* $f.p(g_1) = p(g_2)$.

$\hat{C}^{\cdot}$ est la catégorie quotient de $\sqsupset(F, \overline{p})$ par la relation d'équivalence ρ :

$$t_1 \sim t_2 \quad \text{s'il existe } Q_i \in \square(H^{\cdot}; \overline{F}, H) \quad \text{tels que} \quad t_1 Q_1 = t_2 Q_2.$$

$\hat{F}$ est la classe des classes $(f, \alpha(f), s) \bmod \rho$, où $f \in F$ et $s \in H^{\cdot}_0$, et $\overline{C}$ est la classe des classes $(p\,\beta(h), p\,\alpha(h), h) \bmod \rho$.

4. Théorème d'expansion. — Soit $\mathcal{M}$ une catégorie pleine d'applications, $\mathcal{N}'$ (resp. $\mathcal{F}$) la catégorie des homomorphismes entre graphes multiplicatifs (resp. des foncteurs) correspondante ([2]).

Soit $\mathcal{D}_0$ la classe des triplets $(F, \overline{F}, \overline{p})$ vérifiant les conditions suivantes :

1° $(F, \overline{F})$ est un couple $\overline{p}$-distingué régulier;

2° La sous-classe stable dans $K^\cdot$ engendrée par $p(H)$ est une catégorie $H_1^\cdot$. Si F_1 désigne la sous-catégorie de $H_1^\cdot$ engendrée par $p(\overline{F})$, alors (F, F_1) est un couple $(K^\cdot, \iota, H_1^\cdot)$-distingué régulier;

3° Les relations $(k_i, f) \in K^\cdot \star K^\cdot$, $f \in p(\overline{F})$, $k_i \in F \cup p(H)$ et $k_1 . f = k_2 . f$ entraînent $k_1 = k_2$.

Soit $\mathcal{D}$ la catégorie formée des triplets $(\dot{p}_2, \dot{p}_1, U)$ tels que

$$\dot{p}_i = (F_i, \overline{F}_i, \overline{p}_i) \in \mathcal{D}_0, \qquad U = (\overline{p}_2, \Phi', \Phi, \overline{p}_1) \in \square\mathcal{N}',$$
$$\Phi'(F_1) \subset F_2 \quad \text{et} \quad \Phi(\overline{F}_1) \subset \overline{F}_2,$$

la loi de composition étant définie par

$$(\dot{p}'_2, \dot{p}'_1, U') . (\dot{p}_2, \dot{p}_1, U) = (\dot{p}'_2, \dot{p}_1, U' \boxbar U)$$

si, et seulement si, $\dot{p}'_1 = \dot{p}_2$.

Soit $\mathcal{D}'_0$ la classe des quadruplets $(F, \overline{F}, C, \overline{q})$ vérifiant les conditions :

1° $\overline{q} = (K^\cdot, q, \hat{C}^\cdot) \in \mathcal{F}$ et $q(\overline{F}) \subset F$;

2° $\hat{C}^\cdot$ est une $\overline{F}$-expansion semi-régulière de $C^\cdot$;

3° $K^\cdot$ est une F-expansion semi-régulière de la sous-catégorie $H_1^\cdot$ de $K^\cdot$ engendrée par $q(C)$.

Soit $\mathcal{D}'$ la catégorie ayant pour éléments les triplets $(\check{q}_2, \check{q}_1, U)$ tels que

$$\check{q}_i = (F_i, \overline{F}_i, C_i, \overline{q}_i) \in \mathcal{D}'_0, \qquad U = (\overline{q}_2, \Phi', \Phi, \overline{q}_1) \in \square\mathcal{F},$$
$$\Phi(\overline{F}_1) \subset \overline{F}_2, \qquad \Phi'(F_1) \subset F_2 \quad \text{et} \quad \Phi(C_1) \subset C_2,$$

la loi de composition étant définie par

$$(\check{q}'_2, \check{q}'_1, U') . (\check{q}_2, \check{q}_1, U) = (\check{q}'_2, \check{q}_1, U' \boxbar U)$$

si, et seulement si, $\check{q}'_1 = \check{q}_2$.

Soit $\mathcal{D}''$ la classe des quadruplets $(\dot{p}, \Psi'', \Psi^\cdot, \check{q}_i)$ vérifiant les conditions suivantes :

1° $\dot{p} = (F, \overline{F}, \overline{p}) \in \mathcal{D}_0$, $\check{q}_i = (F_i, \overline{F}_i, C_i, \overline{q}_i) \in \mathcal{D}'_0$ et $\overline{q}_i = (K_i^\cdot, q_i, \hat{C}^i)$;

2° $(\overline{p}, \Psi'', \Psi^\cdot, \overline{q}'_i) \in \square\mathcal{N}'$, où $\overline{q}'_i$ est l'homomorphisme de $C_i^\cdot$ vers le sous-graphe multiplicatif $G_i = H_i \cup F_i \cup \beta(F_i)$ de $K_i^\cdot$, restriction de $\overline{q}$;

3° $\Psi''(F_i) \subset F$. Si $f \in \overline{F}_i \cap C_i$, il existe $g_j \in \overline{F}$ tels que $\Psi^\cdot(f) . g_1 = g_2$.

Soit $\hat{\mathcal{D}}$ la catégorie ayant $\mathcal{D} \cup \mathcal{D}' \cup \mathcal{D}''$ pour classe sous-jacente, $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$ pour sous-catégories pleines et telle que

$$(\dot{p}_2, \dot{p}_1, U) . (\dot{p}, \Psi'', \Psi^\cdot, \check{q}) = (\dot{p}_2, \Phi' . \Psi'', \Phi . \Psi^\cdot, \check{q})$$

si, et seulement si, $\dot{p}_1 = \dot{p}$, où $U = (\overline{p}_2, \Phi', \Phi, \overline{p}_1)$,

$$(\dot{p}, \Psi'', \Psi', \check{q}).(\check{q}_2, \check{q}_1, U') = (\dot{p}, \Psi''.\Phi'_1, \Psi'.\Phi_1, \check{q}_1)$$

si, et seulement si, $\check{q} = \check{q}_2$, où $U' = (\overline{q}_2, \Phi', \Phi, \overline{q}_1)$, où Φ_1 est la restriction de Φ à $C^{\cdot}_1$ et où $\Phi'_1 = (G^{\cdot}_2, \Phi' \iota, G^{\cdot}_1)$.

Théorème. — *Tout élément de $\hat{\mathcal{O}}$ admet une $\mathcal{O}'$-éjection* ([2]). *Pour que $(\dot{p}, \Psi'', \Psi', \check{p}')$ soit un $\mathcal{O}'$-éjecteur, il faut et il suffit que soient vérifiées les conditions suivantes, où $\dot{p} = (F, \overline{F}, \overline{p})$ et $\check{p}' = (F', \overline{F}', C', \overline{p}')$:*

1° *On a $\Psi' \in \mathcal{F}_\gamma$, $\Psi'^{-1}(\overline{F}) \subset \overline{F}' \subset \alpha(\overline{p}')_\gamma$ et $F' \subset \beta(\overline{p}')_\gamma$;*

2° *Ψ'' définit une bijection de F' sur F et, pour tout $s' \in C'^{\cdot}_0$, la restriction de $\overline{p}'$ à $\overline{F}'.s'$ est une bijection sur $\overline{F}'.\overline{p}'(s')$.*

On construit un foncteur $(\hat{\mathcal{O}}, \mathcal{O}')$-éjection naturalisé ([3]) (Δ, δ) tel que, si $\dot{p} = (F, \overline{F}, \overline{p}) \in \mathcal{O}_0$ et $\overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot})$, on ait

$$\delta(\dot{p}) = (\dot{p}, \Psi''_1, \overline{\gamma}, \Delta(\dot{p})), \qquad \text{où} \quad \Delta(\dot{p}) = (\hat{F}_1, \hat{F}, \overline{C}, \hat{p}),$$

et où $\overline{\gamma}$, $\hat{F}$ et $\alpha(\hat{p})$ [resp. $\overline{\gamma}_1$, $\hat{F}_1$ et $\beta(\hat{p})$] sont les éléments associés (th. § 3) à $\dot{p}$ [resp. à $(F, F^{\cdot}_1, (K^{\cdot}, \iota, H^{\cdot}_1))$], $\overline{\gamma}_1$ étant une restriction de Ψ''_1.

Définition. — Un $\mathcal{O}'$-éjecteur sera appelé *expanseur régulier*. Une $\mathcal{O}'$-éjection de $m \in \mathcal{O}_0$ sera appelée *expansion régulière de m*.

5. Application aux perfectionnements. — Rappelons qu'une catégorie $\hat{C}^{\cdot}$ est un perfectionnement ([1]) de $C^{\cdot}$ si $\dot{C}^{\cdot}$ est un $R(C^{\cdot})$-expanseur régulier de $C^{\cdot}$.

Soit $\mathfrak{T}'(\mathcal{F})_0$ la classe des couples $(C^{\cdot}, \hat{C}^{\cdot})$ tels que $\hat{C}^{\cdot} \in \mathcal{F}_0$ soit un perfectionnement de $C^{\cdot}$. Soit $\mathfrak{T}(\mathcal{F})_0$ la classe des catégories $H^{\cdot} \in \mathcal{F}_0$ vérifiant la condition (P) ([1]). L'application

$$H^{\cdot} \to (R(H^{\cdot}), R(H^{\cdot}), H^{\cdot}) \qquad \text{et} \qquad (C^{\cdot}, \hat{C}^{\cdot}) \to (R(C^{\cdot}), R(C^{\cdot}), C^{\cdot}, \hat{C}^{\cdot})$$

identifie $\hat{\mathfrak{T}}(\mathcal{F})_0 = \mathfrak{T}(\mathcal{F})_0 \cup \mathfrak{T}'(\mathcal{F})_0$ à une sous-classe de $\hat{\mathcal{O}}_0$. Soit $\hat{\mathfrak{T}}(\mathcal{F})$ [resp. $\mathfrak{T}'(\mathcal{F})$] la sous-catégorie pleine de $\hat{\mathcal{O}}$ ayant $\hat{\mathfrak{T}}(\mathcal{F})_0$ [resp. $\mathfrak{T}'(\mathcal{F})_0$] pour classe de ses unités.

Théorème. — *Toute catégorie $H^{\cdot}$ vérifiant* (P) *admet une $\mathfrak{T}'(\mathcal{F})$-éjection* $(H^{\cdot}, \hat{H}^{\cdot})$.

Ce théorème donne une signification canonique au théorème de perfectionnement de ([1]) [retrouvé d'une manière un peu différente dans ([4])]. Le perfectionnement de $H^{\cdot}$ s'interprète aussi ([2]) comme une $\mathcal{F}^p$-projection.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), III, 1961 (Paris).

([2]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5080; *Comm. Math. Helv.*, 38, 1964, p. 219-283.

([3]) *Catégories et structures*, Cours multigraphié, 1964 (Paris).

([4]) Hoehnke, *Math. Nachrichten*, 25, n° 3, 1963, p. 179-190.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Foncteurs qui conservent les épimorphismes locaux.* Note (*) de M. **Alexandre Solian**, transmise par M. Jean Leray.

On introduit et l'on étudie une classe de foncteurs covariants T de Λ-modules (e. l.-foncteurs), tels que si $\sum_\alpha \operatorname{Im}(f_\alpha) = C$, où $f_\alpha : A \to C$, $\alpha \in I$, alors

$$\sum_\alpha \operatorname{Im} T(f_\alpha) = T(C).$$

Par rapport à un certain quasi-ordre défini dans la classe des e. l.-foncteurs, les foncteurs maximaux (dont on montre l'existence), sont uniquement déterminés par la valeur dans Λ. On donne un théorème de structure pour les foncteurs en termes des e. l.-foncteurs.

Soient Λ, Γ des anneaux avec élément-unité 1; soit ${}_\Lambda\mathfrak{M}$ la catégorie des Λ-modules à gauche. Par ${}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$ on désigne la catégorie des Λ-Γ-bimodules (où Γ opère à gauche, Λ à droite) (¹).

Définition. — Soit T un foncteur covariant ${}_\Lambda\mathfrak{M} \to {}_\Gamma\mathfrak{M}$; on dit que T est un *foncteur qui conserve les épimorphismes locaux* (*e. l.-foncteur*) si pour tout ensemble de Λ-homomorphismes $f_\alpha : A \to C$, $\alpha \in I$, A, $C \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, pour lequel $\sum_\alpha \operatorname{Im}(f_\alpha) = C$ (un tel ensemble peut être appelé *épimorphisme local*) il résulte $\sum_\alpha \operatorname{Im}(T(f_\alpha)) = T(C)$. (Par $\sum_\alpha C_\alpha$, où $C_\alpha \subseteq C$, il faut comprendre le sous-module engendré en C, par les C_α).

Pour un e. l.-foncteur T, si f est un épimorphisme, $T(f)$ en est aussi un.

Dorénavant, tous les foncteurs qui apparaîtront seront des foncteurs additifs covariants ${}_\Lambda\mathfrak{M} \to {}_\Gamma\mathfrak{M}$.

Proposition 1. — *Un foncteur* T *est un e. l.-foncteur si et seulement si pour chaque* $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$

$$T(A) = \sum \operatorname{Im} T(f),$$

où la somme est effectuée pour tous les $f \in \operatorname{Hom}_\Lambda(\Lambda, A)$.

Il est bien connu (²) que si T est un foncteur, alors $T(\Lambda) \in {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$; de même si $\Phi : T \to U$ est une transformation naturelle, $\Phi(\Lambda)$ est un homomorphisme de ${}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$.

Proposition 2. — *Soient* T, U *des foncteurs, tels que* T *soit un e. l.-foncteur. Si* $\varphi : T(\Lambda) \to U(\Lambda)$, $\varphi \in {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$, *il y a au plus une transformation naturelle* $\Phi : T \to U$ *pour laquelle* $\Phi(\Lambda) = \varphi$.

Démonstration. — Soient Φ, $\Psi : T \to U$, avec $\Phi(\Lambda) = \Psi(\Lambda) = \varphi$. Si $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, alors pour chaque $x \in T(A)$, on a

(1) $$x = \sum_i T(f_i)\, z_i,$$

où $f_i : \Lambda \to A$, $z_i \in T(\Lambda)$, donc

$$\Phi(A)\, x = \sum_i U(f_i)\, \varphi z_i = \Psi(A)\, x.$$

Considérons la classe $\mathfrak{K}$ de tous les e. l.-foncteurs T pour lesquels $T(\Lambda)$ est un même module de $\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$ (3). Introduisons dans $\mathfrak{K}$ le quasi-ordre suivant, désigné par $\prec$:

$T \prec U \Leftrightarrow$ la relation $\sum_i T(f_i)\, z_i = 0$ dans $T(A)$, où $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, $z_i \in T(\Lambda)$ et $f_i : \Lambda \to A$, entraîne $\sum_i U(f_i)\, z_i = 0$ dans $U(A)$.

Lemme. — *Dans les hypothèses de la proposition* 2, *il existe un foncteur* U', *tel que* $U'(\Lambda) = U(\Lambda)$ (4) *et une transformation naturelle* $\Phi : T \to U'$, *telle que* $\Phi(\Lambda) = \varphi$. *Si* U *est un e. l.-foncteur,* U' *en est aussi un et dans la classe* $\mathfrak{K}$ *respective, on a* $U \prec U'$. *Si* $T(\Lambda) = U(\Lambda)$ (4) *et si* φ *est l'application identique de ce dernier, alors* U' *est un plus petit majorant commun de* T *et* U.

Démonstration. — Soit $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$ et soit $R(A)$ le Γ-sous-module de $U(A)$ engendré par tous les éléments $\sum_i U(f_i)\, \varphi z_i$ [où $f_i : \Lambda \to A$, $z_i \in T(\Lambda)$] pour lesquels $\sum_i T(f_i)\, z_i = 0$. Par définition, $U'(A) = U(A)/R(A)$. Puisque $\varphi \in \mathfrak{M}_\Lambda$, de $\sum_i T(\tilde{\lambda}_i)\, z_i = 0$ on déduit

$$\sum_i U(\tilde{\lambda}_i)\, \varphi z_i = 0, \quad \text{où } \tilde{\lambda}_i : \Lambda \to \Lambda; \qquad \text{donc } R(\Lambda) = 0.$$

Si $x \in A$, alors x a la forme (1). On définit $\Phi(A) : T(A) \to U'(A)$ par $\Phi(A)\, x = \sum_i U'(f_i)\, \varphi z_i$.

Proposition 3. — *Dans une classe* $\mathfrak{K}$, *on a* $T \prec U$ *si et seulement si il existe une transformation naturelle* $\Phi : T \to U$, *telle que* $\Phi(\Lambda)$ *soit l'application identique de* $T(\Lambda) = U(\Lambda)$.

Démonstration. — Si $T \prec U$, alors, avec les notations du lemme, on a, pour chaque $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, $R(A) = 0$, donc $U' = U$. La réciproque est évidente.

Théorème 1. — *Si dans une classe* $\mathfrak{K}$, $T \prec U$ *et* $U \prec T$, *alors* $T \approx U$ (c'est-à-dire T et U sont naturellement équivalents).

Démonstration. — Il existe des transformations naturelles $\Phi : T \to U$, $\Psi : U \to T$, telles que $\Phi(\Lambda) = \Psi(\Lambda)$ soit l'application identique de $T(\Lambda) = U(\Lambda)$ (prop. 3). Donc, $\Phi\Psi$ et $\Psi\Phi$ sont les transformations identiques (prop. 2). C. Q. F. D.

Si T, S, F sont des foncteurs, on dit que T est une *extension* de S par F s'il existe des transformations naturelles $\Phi : S \to T$, $\Psi : T \to F$ telles que la suite $0 \to S \xrightarrow{\Phi} T \xrightarrow{\Psi} F \to 0$ soit exacte.

Théorème 2. — *Tout foncteur* T *est une extension d'un e. l.-foncteur* S, *pour lequel* $S(\Lambda) = T(\Lambda)$ (5) *par un foncteur* F *pour lequel* $F(\Lambda) = 0$.

Sous ces conditions, S *et* F *sont uniquement déterminés à une équivalence naturelle près. De plus, si* T *est exact à droite,* F *l'est aussi.*

Démonstration. — On prend pour chaque $A \in {}_{\Lambda}\mathfrak{M}$, $S(A) = \sum \operatorname{Im} T(f)$ où la somme est effectuée pour tous les $f \in \operatorname{Hom}_{\Lambda}(\Lambda, A)$.

Si $z \in T(\Lambda)$, on a $z = T(1)z$, donc $S(\Lambda) = T(\Lambda)$. Selon la proposition 1, S est un e. l.-foncteur.

On prend pour F(A) le module-quotient T(A)/S(A). Maintenant, $\Phi(A)$ et $\Psi(A)$ sont respectivement l'injection et la projection canoniques.

Théorème 3. — *Dans chaque classe* $\mathfrak{K}$, *il existe un foncteur* M, *majorant de tous les foncteurs de la classe.*

Démonstration. — Soit $U \in \mathfrak{K}$, quelconque mais fixe. Pour chaque $T \in \mathfrak{K}$, on désigne par $R_1(A)$, $A \in {}_{\Lambda}\mathfrak{M}$, le Γ-sous-module de U(A) engendré par tous les éléments $\sum_i U(f_i) z_i$, $f_i : \Lambda \to A$, $z_i \in U(\Lambda)$, pour lesquels $\sum_i T(f_i) z_i = 0$ en T(A). On désigne par R(A) le Γ-sous-module de U(A) engendré par tous les $R_T(A)$, $T \in \mathfrak{K}$. On définit $M(A) = U(A)/R(A)$. Il n'est pas difficile de voir que $M(\Lambda) = U(\Lambda)$ et que M est un e. l.-foncteur, donc que $M \in \mathfrak{K}$.

Si $\sum_i T(f_i) z_i = 0$, $T \in \mathfrak{K}$, $f_i : \Lambda \to A$, $z_i \in T(\Lambda)$, alors

$$\sum_i U(f_i) z_i \in R(A), \qquad \text{donc} \quad \sum_i M(f_i) z_i = 0 \qquad \text{et} \qquad T \prec M.$$

C. Q. F. D.

Considérons maintenant la réunion $\mathfrak{U}$ de toutes les classes $\mathfrak{K}$, c'est-à-dire la classe de tous les e. l.-foncteurs; introduisons dans $\mathfrak{U}$ le quasi-ordre suivant, désigné par $\leqslant$:

$T \leqslant U \Leftrightarrow T$ et U appartiennent à la même classe $\mathfrak{K}$ et dans cette classe, $T \prec U$ (6).

Définition. — Un foncteur $M \in \mathfrak{U}$ est dit *maximal* en $\mathfrak{U}$, si $M \leqslant T$, $T \in \mathfrak{U}$, entraîne $M \approx T$ (c'est-à-dire M est naturellement équivalent à T).

Théorème 4. — *Pour chaque* $K \in {}_{\Gamma}\mathfrak{M}_{\Lambda}$ *il existe en* $\mathfrak{K}$ *un foncteur maximal* M *pour lequel* $M(\Lambda) = K$; *deux foncteurs maximaux de* $\mathfrak{U}$ *qui prennent la même valeur en* Λ *sont naturellement équivalents.*

Démonstration. — Pour chaque foncteur T il existe (théor. 2) un e. l.-foncteur S pour lequel $S(\Lambda) = T(\Lambda)$. Si $U \in \mathfrak{U}$ et si $M \leqslant U$, où M est le foncteur majorant de la classe $\mathfrak{K}$ définie par S (théor. 3), alors $U \in \mathfrak{K}$ et l'on a $M \prec U$; donc $M \leqslant U$ (théor. 1). Si M_1, M_2 sont des foncteurs maximaux de $\mathfrak{U}$, tels que $M_1(\Lambda) = M_2(\Lambda)$, alors pour le foncteur majorant M de leur classe $\mathfrak{K}$ on a $M_i \leqslant M$, $i = 1, 2$; par conséquent, $M_i \approx M$, $i = 1, 2$. C. Q. F. D.

Le théorème 4 montre que les foncteurs maximaux de $\mathfrak{U}$ sont uniquement déterminés, à une équivalence naturelle près, par leur valeur en Λ (considérée dans ${}_{\Gamma}\mathfrak{M}_{\Lambda}$).

PROPOSITION 4. — *Dans une classe* $\mathfrak{K}$, *tout ensemble* $\{T_\mu\}$, $\mu \in \Omega$, *de foncteurs, a un plus petit majorant commun* T *par rapport à* $\prec$.

Démonstration. — Si $\{T_\mu\}$ est un ensemble filtrant à droite les T_μ forment, en vertu de la proposition 3, un système inductif, qui a donc une limite T ([7]). Le cas général peut se réduire, en employant le lemme au cas particulier considéré.

COROLLAIRE. — *La limite inductive d'un système de e. l.-foncteurs qui prennent en* Λ *une même valeur, est un e. l.-foncteur.*

Note. — Après avoir lu le manuscrit, M. Pierre Gabriel a fait remarquer à l'auteur que la plupart des démonstrations de cette Note peuvent être accomplies à l'aide des foncteurs adjoints, notamment :

Désignons par Γ^Λ la catégorie des foncteurs additifs ${}_\Lambda\mathfrak{M} \to {}_\Gamma\mathfrak{M}$, par G le foncteur $\Gamma^\Lambda \to {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$ pour lequel $G(T) = T(\Lambda)$; soit $T_0^K(A) = K \otimes_\Gamma A$, $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, $K \in {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$; alors $H : {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda \to \Gamma^\Lambda$ défini par $H(K) = T_0^K$ est un foncteur adjoint à gauche à G. Si $\Theta : T_0^{T(\Lambda)} \to T$ est défini par $\Theta(A)(z \otimes a) = T(f_a)z$, alors T est un e. l.-foncteur si et seulement si Θ est un épimorphisme de foncteurs [f_a est l'homomorphisme $\Lambda \to A$ pour lequel $f_a(1) = a$]; le théorème 2 résulte alors en vertu du fait que Θ a une image et un conoyau ([7]); de même, la proposition 2 résulte alors du fait qu'il existe l'épimorphisme Θ et que H est adjoint à gauche à G.

Le foncteur G a aussi un adjoint à droite : en effet, soit

$$T_\infty^K(A) = \mathrm{Hom}_\Lambda(\mathrm{Hom}_\Lambda(A, \Lambda), K),$$

$A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, $K \in {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$. Le foncteur $J : {}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda \to \Gamma^\Lambda$ défini par $J(K) = T_\infty^K$ est un adjoint à droite à G. En employant ce résultat, on peut voir, par l'intermédiaire du lemme, que l'image M de la transformation naturelle $\Xi_T : T \to T_\infty^{T(\Lambda)}$ ne dépend pas du choix du e. l.-foncteur T dans sa classe $\mathfrak{K}$, donc que M est un majorant des foncteurs de la classe $\mathfrak{K}$ (théor. 3). [Ξ_T est défini par $(\Xi_T(A)\,x)h = T(h)x$, où $A \in {}_\Lambda\mathfrak{M}$, $x \in T(A)$, $h \in \mathrm{Hom}_\Lambda(A, \Lambda)$.]

M. Pierre Gabriel nous a fait d'intéressantes observations et suggestions qui ont contribué à améliorer la rédaction de cette Note.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) Le cas traité est typique : la situation peut aussi changer.

(2) *Voir* (9), § II, 3.

(3) Remarquons que la structure de Λ-module de $T(\Lambda)$ est induite par T.

(4) Comme des modules de ${}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$.

(5) Comme des modules de ${}_\Gamma\mathfrak{M}_\Lambda$.

(6) Pour les ensembles, une telle réunion s'appelle *somme cardinale* des ensembles réunis [*voir* (8), chap. I, § 7].

(7) *Voir* (10), chap. II, prop. 1.

(8) G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, Revised Edition, New York, 1948.

(9) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton University Press, 1956.

(10) P. GABRIEL, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, n° 3, 1962, p. 323-448.

(*Institut de Mathématiques,*
47, *rue M. Eminescu, Bucarest* 3, *Roumanie.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de Paul Cohen.* Note (*) de M. **Paul Koosis**, présentée par M. Paul Lévy.

On sait, d'après Rudin [(1) (2)], que, sur la droite réelle, chaque fonction sommable est égale à la convolution de deux autres. Ce résultat a été étendu par P. Cohen (3) aux groupes localement compacts quelconques. Les méthodes employées par ces deux auteurs, quoiqu'assez différentes en apparence (Rudin utilise largement la transformée de Fourier, ce qui n'est pas possible dans le cas général), reposent, en fait, sur une idée commune. C'est en tâchant de tirer au clair cette idée, qui sert de lien entre les deux procédés, que nous sommes arrivés au raisonnement exposé ci-dessous. Afin de simplifier les écritures, nous le présentons rédigé pour le cas de la droite réelle. Il s'applique cependant aux cas les plus généraux, quitte à y ajouter les petites modifications indiquées dans les remarques.

On note par $\star$ l'opération de convolution dans l'espace L_1 des fonctions sommables sur la droite réelle, muni de sa norme habituelle $\| \ \|_1$. Soit A l'algèbre obtenue en ajoutant à L_1 une identité δ (élément neutre par rapport à la convolution). Pour un élément typique $a\delta + f$ de A (a étant un nombre complexe, et $f \in L_1$), on pose $\|a\delta + f\| = |a| + \|f\|_1$, de sorte que A, $\star$ devient une algèbre de Banach normée par $\| \ \|$. Si $h \in A$ a un inverse (dans A), on le notera $h^{\star -1}$.

Posons, pour chaque nombre naturel n,

$$K_n(x) = \frac{2}{\pi n x^2} \sin^2 \frac{nx}{2}$$

(c'est le noyau de Féjer). On a alors, pour chaque $f \in L_1$,

$$(1) \qquad \|K_n \star f - f\|_1 \to 0, \qquad \|f \star K_n - f\|_1 \to 0,$$

lorsque $n \to \infty$, tandis que

$$(2) \qquad \|K_n\|_1 = 1.$$

Lemme. — *Soit* $\{n_i\}$ *une suite croissante d'entiers positifs. Si, pour chaque* i, n_i *est assez grand par rapport à* $n_1, \ldots, n_{i-1}$, *les éléments* h_s *de* A *donnés par*

$$(3) \qquad h_s = (2\delta - K_{n_s})^{\star -1} \star (2\delta - K_{n_{s-1}})^{\star -1} \star \ldots \star (2\delta - K_{n_1})^{\star -1}$$

tendent en norme $\| \ \|$ *vers un élément* h *de* L_1, *lorsque* $s \to \infty$.

Idée directrice. — Prenons formellement la transformée de Fourier, $\hat{h}(\lambda)$, de la convolution infinie

$$h = (2\delta - K_{n_1})^{\star -1} \star (2\delta - K_{n_2})^{\star -1} \star \ldots.$$

On trouve

$$\hat{h}(\lambda) = \prod_1^\infty \left\{ 1 + \min\left(1, \frac{|\lambda|}{n_s}\right) \right\}^{-1}$$

et l'on en déduit que, si $\{n_i\}$ croît assez vite, la fonction $\hat{h}(\lambda)$ est convexe. Comme elle est en outre paire, et tend vers zéro lorsque $\lambda \to \infty$, elle est

la transformée de Fourier d'une fonction sommable, selon un théorème classique [*voir* (4), t. I, p. 183 ou (5), p. 170].

Remarque 1. — C'est de cette façon-là, en gros, que Rudin a abordé la question.

Démonstration du lemme. — On a évidemment

$$h_s = \frac{\delta}{2^s} + R_s, \tag{4}$$

où $R_s \in L_1$. On a, selon (3) et (4),

$$\frac{\delta}{2^s} + R_s = (2\delta - K_{n_{s+1}}) \star \left(\frac{\delta}{2^{s+1}} + R_{s+1}\right),$$

d'où, après des transformations faciles,

$$R_{s+1} - R_s = (2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} \star (K_{n_{s+1}} \star R_s - R_s) + (2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} \star \frac{K_{n_{s+1}}}{2^{s+1}}, \tag{5}$$

vu que

$$(2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} - \delta = (2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} \star (K_{n_{s+1}} - \delta).$$

Or, R_s ne dépend évidemment que de $n_1, \ldots, n_s$, donc, si n_{s+1} est assez grand par rapport à ces s premiers nombres, on aura

$$\| K_{n_{s+1}} \star R_s - R_s \|_1 \leqq 2^{-s-1}, \tag{6}$$

grâce à (1). Comme on a, d'autre part,

$$(2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} = \frac{1}{2}\delta + \frac{1}{4} K_{n_{s+1}} + \frac{1}{8} K_{n_{s+1}} \star K_{n_{s+1}} + \ldots,$$

il vient, en tenant compte de (2),

$$\| (2\delta - K_{n_{s+1}})^{\star-1} \| \leqq 1, \tag{7}$$

ce qui, joint à (6), montre que le premier terme au second membre de (5) est en norme $\leqq 2^{-s-1}$; le deuxième l'est aussi, d'après (2) et (7). On aura ainsi $\| R_{s+1} - R_s \|_1 \leqq 2^{-s}$, $s = 1, 2, \ldots$, pourvu que chaque n_{s+1} soit assez grand par rapport à $n_1, \ldots, n_s$. Cela entraîne la convergence en norme $\| \; \|$ des R_s, donc, d'après (4), des h_s, vers un élément de L_1.

Remarque 2. — On voit que ce raisonnement s'appuie uniquement sur les propriétés (1) et (2), et non sur la forme particulière des K_n. Si, à la place de (2), on ne pouvait affirmer que

$$\| K_n \|_1 \leqq \text{Cte indépendante de } n, \tag{2 bis}$$

le lemme serait encore valable (démonstration analogue), pourvu que chaque facteur $(2\delta - K_{n_i})^{\star-1}$ dans (3) fût remplacé par $\{\delta + \rho(\delta - K_{n_i})\}^{\star-1}$, $\rho > 0$ étant une constante suffisamment petite.

Remarque 3. — La démonstration du théorème classique cité ci-dessus se rapproche un peu de celle du lemme, en ce que les K_n y interviennent aussi.

THÉORÈME. — *Soit* $f \in L_1$. *Il existe des fonctions* g *et* $h \in L_1$ *telles que* $f = g \star h$.

Preuve. — Posons

$$g_s = f \star (2\delta - K_{n_1}) \star \ldots \star (2\delta - K_{n_s}), \tag{8}$$

$\{n_i\}$ étant une suite croissante d'entiers positifs. On a $g_s \in L_1$; d'autre part, $g_{s+1} - g_s = g_s - g_s \star K_{n_{s+1}}$. Comme g_s ne dépend que de f et de $n_1, \ldots, n_s$, (1) entraîne $\| g_{s+1} - g_s \|_1 \leq 2^{-s}$, dès que n_{s+1} est assez grand par rapport à ceux-ci. Si donc la suite $\{n_i\}$ croît assez rapidement, les g_s tendront en norme $\| \; \|_1$ vers une $g \in L_1$, tandis que les h_s donnés par (3) tendront en norme $\| \; \|$ vers une $h \in L_1$, grâce au lemme. Or, $f = g_s \star h_s$ pour chaque s, d'où $f = g \star h$.

Remarque 4. — On voit que la commutativité de la convolution ne joue aucun rôle dans cette démonstration.

Remarque 5. — Si l'on ne connaît des K_n que les propriétés (1) et (2 *bis*), on peut encore établir le théorème, quitte à faire le changement indiqué à la remarque 2, et à remplacer chaque facteur $2\delta - K_{n_i}$ figurant dans (8) par $\delta + \rho(\delta - K_{n_i})$. Or, pour n'importe quel groupe topologique localement compact on peut, correspondant à une f donnée dans l'algèbre L_1 du groupe, trouver une suite de fonctions $K_n \in L_1$ (extraite d'une « identité approximative ») jouissant des propriétés (1) et (2 *bis*). Le théorème est donc valable pour ces groupes.

Remarque 6. — MM. Curtis et Figà-Talamanca ont récemment étendu le théorème ci-dessus à certains algèbres d'opérateurs (leur article est à paraître). Tous leurs résultats peuvent être obtenus par la méthode que nous venons d'appliquer. Remarquons, d'autre part, que le complément du théorème, donné dans l'article de Cohen, se démontre également de la même façon (6).

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) W. RUDIN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 339-340.
(2) W. RUDIN, *J. Math. Mech.*, 7, 1958, p. 103-115.
(3) P. COHEN, *Duke Math. J.*, 26, 1959, p. 199-205.
(4) A. ZYGMUND, *Trigonometrical Series*, Cambridge, 2e édition, 1959.
(5) E. C. TITCHMARSH, *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*, Oxford, 1948.
(6) Des conversations avec M. Figà-Talamanca m'ont été utiles.

(*University of California, Los Angeles, California, U. S. A.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Régions de décision et répartition de l'optimum dans la programmation linéaire.* Note (*) de M. **Bernard Bereanu**, transmise par M. Paul Lévy.

Si dans la progammation linéaire classique on remplace les constantes par des variables aléatoires on obtient un problème de décision qu'on peut aborder de divers points de vue [1]. Un autre problème [2] qui se pose dans le cas stochastique de la programmation linéaire est celui de déterminer la fonction de répartition de l'optimum si l'on suppose connue la densité jointe des probabilités des variables aléatoires qui interviennent. Le but de cette Note est de donner certains résultats dans cette direction.

1. Soit le problème suivant de programmation linéaire (I) : minimiser $\mathbf{c}'\mathbf{x}$ sur l'ensemble $X = \{\mathbf{x} \mid \mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}, \mathbf{x} \geqq \mathbf{o}\}$ où $\mathbf{A}$ est une matrice $m \times n$ $(m < n)$ de rang m; $\mathbf{x}$, $\mathbf{c}$, $\mathbf{o}$ sont des vecteurs $n \times 1$, $\mathbf{b}$ est $m \times 1$ et l'accent indique l'opération de transposition. On fait les suppositions suivantes :

a_1. X est bornée et non vide.

b_1. $\mathbf{c}$ est aléatoire, plus précisément on a $\mathbf{c}(\boldsymbol{\tau}) = \mathbf{c}_0 + \mathbf{c}_1 \tau_1 + \ldots + \mathbf{c}_r \tau_r$, où $\mathbf{c}_i$ $(0 \leqq i \leqq r)$ sont des vecteurs $n \times 1$ et $\boldsymbol{\tau} = (\tau_1, \ldots, \tau_r)$ est un vecteur aléatoire, dont on connaît la densité de probabilité $f(t_1, \ldots, t_r) > 0$.

c_1. Les solutions de base de X sont non dégénérées, éventuellement après avoir appliqué la méthode des perturbations de Charnes [12].

Sans réduire la généralité on peut prendre comme ensemble d'événements élémentaires l'ensemble des réalisations $T \subset R^r$ du vecteur aléatoire $\boldsymbol{\tau}$. Nous nous bornerons au cas qu'on rencontre toujours en pratique : $T = \{(t_1, \ldots, t_r) \mid \hat{\delta}_j \leqq t_j \leqq \tilde{\delta}_j ; 1 \leqq j \leqq r\}$, $\hat{\delta}_j < \tilde{\delta}_j$ étant des nombres naturels.

Dans ces conditions les variables aléatoires

$$\gamma(\mathbf{t}) = \min_{\mathbf{x} \in X} \mathbf{c}'(\mathbf{t})\,\mathbf{x}, \qquad \lambda(\mathbf{t}) = \max_{\mathbf{x} \in X} \mathbf{c}'(\mathbf{t})\,\mathbf{x}$$

existent. Il est évidemment suffisant de s'occuper de la variable aléatoire $\gamma(\mathbf{t})$.

Théorème 1. — *Il existe une famille de sous-ensembles convexes* S_l $(1 \leqq l \leqq q)$ *de l'ensemble* T, *des bases* B_l *(sous-matrices de* A), *des solutions de base correspondantes* $\hat{x}_l$ *ainsi que des vecteurs* $\boldsymbol{\alpha}_l = (\alpha_{0l}, \ldots, \alpha_{rl})$ *tels que :*

α_1. $\bigcup_l S_l = T$.

β_1. *Quelle que soit la réalisation* $\mathbf{t}$ *du vecteur aléatoire* $\boldsymbol{\tau}$, *si* $\mathbf{t} \in S_l$, $\hat{\mathbf{x}}_l$ *est une solution minimisante du problème* (I) *et*

$$g_l(t) = \alpha_{0l} + \alpha_{1l} t_1 + \ldots + \alpha_{rl} t_r$$

est le minimum de $\mathbf{c}'(\mathbf{t})\,\mathbf{x}$.

Si $i \neq j$, $P\{\mathbf{t} \mid \mathbf{t} \in S_i \cap S_j\} = 0$.

DÉFINITION. — Nous appelons les ensembles S_l, *les régions de décision du problème* (I).

Soit $\mathbf{B}_l$ une sous-matrice de $\mathbf{A}$, base de la solution $\hat{\mathbf{x}}_l$ et $(\mathbf{c}_1(\mathbf{t}), \mathbf{c}_2(\mathbf{t}))$, $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ les partitions de $\mathbf{c}(\mathbf{t})$ et $\mathbf{x}$, déterminées par la partition en blocs $(\mathbf{B}_l, \mathbf{A}_1)$ de $\mathbf{A}$.

THÉORÈME 2. — *Les régions de décision du problème* (I) *sont des polyèdres convexes définis par le système d'inégalités linéaires :*

$$S_l = \{ \mathbf{t} \mid \mathbf{c}'_2(\mathbf{t}) - \mathbf{c}'_1(\mathbf{t})\,\mathbf{B}_l^{-1}\mathbf{A}_1 \geqq \mathbf{o}; \mathbf{t} \in T \}.$$

On peut passer d'une base $\mathbf{B}_l$ à une autre base $\mathbf{B}'_l$ et déterminer de cette façon une région de décision adjacente en utilisant l'algorithme simplexe direct. La détermination des régions de décision est simplifiée dans le cas d'un problème de transport stochastique [13].

Les théorèmes 1 et 2 permettent de déterminer la valeur de $F_\gamma(z)$ [la fonction de répartition de $\gamma(\mathbf{t})$ pour chaque z réel], la valeur moyenne $M(\gamma)$ de $\gamma(\mathbf{t})$, ainsi que la probabilité $p_l (1 \leqq l \leqq q)$ que la solution de base $\hat{\mathbf{x}}_l$ soit une solution minimisante.

THÉORÈME 3. — Soit $S_l^z = \{ \mathbf{t} \mid \mathbf{t} \in S_l; g_l(\mathbf{t}) - z \leqq 0 \}$ (z, *nombre réel, quelconque*, $1 \leqq l \leqq q$). *On a*

$$F_\gamma(z) = \sum_{l=1}^{q} \int_{S_l^z} f(\mathbf{t})\, d\mathbf{t}, \tag{1}$$

$$M(\gamma) = \sum_{l=1}^{q} \int_{S_l} g_l(\mathbf{t}) f(\mathbf{t})\, d\mathbf{t}, \tag{2}$$

$$p_l = \int_{S_l} f(\mathbf{t})\, d\mathbf{t} \quad (1 \leqq l \leqq q) \tag{3}$$

($d\mathbf{t}$ est l'élément de volume dans R^r).

2. Appelons problème II, le problème qu'on obtient si au nº 1 on remplace les hypothèses a_1, b_1, c_1 par les suivantes :

a_2. Il y a au moins une réalisation $\mathbf{t}^*$ du vecteur aléatoire $\boldsymbol{\tau}$ telle que $X_{\mathbf{t}^*}$, l'ensemble des solutions du problème de programmation linéaire correspondant, soit borné et non vide.

b_2. Le vecteur $\mathbf{b}$ est aléatoire, plus précisément on a

$$\mathbf{b}(\boldsymbol{\tau}) = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1\tau_1 + \ldots + \mathbf{b}_r\tau_r,$$

où $\mathbf{b}_i (0 \leqq i \leqq r)$ sont des vecteurs $m \times 1$.

c_2. Les solutions de base du problème dual, sont non dégénérées [14].

THÉORÈME 4. — *Il existe une famille des sous-ensembles convexes* $\tilde{S}_l$ *de* $T (1 \leqq l \leqq \tilde{q})$, *les bases* $\tilde{B}_l$, *des vecteurs aléatoires* $\tilde{\mathbf{x}}(\mathbf{t})$ *correspondants, ainsi que des* $\beta_l = (\beta_{0l}, \beta_{1l}, \ldots, \beta_{rl})$ *tels que :*

α_2. $\tilde{S}_l = \{ \mathbf{t} \mid \tilde{\mathbf{B}}_l^{-1}\mathbf{b}(\mathbf{t}) \geqq \mathbf{o}; \mathbf{t} \in T \}$.

β_2. *Pour tout* $\mathbf{t}\in\tilde{S}_l$, $\tilde{B}_l$ *est une base optimale et les composantes positives de la solution minimisante correspondante, sont celles de* $\tilde{\mathbf{x}}_l$; *le minimum de* $\mathbf{c}'\mathbf{x}(\mathbf{t})$ *est*

$$\tilde{g}_l(\mathbf{t}) = \beta_{0l} + \beta_{1l} t_1 + \ldots + \beta_{rl} t_r.$$

γ_2. *Si* $\tilde{S}_0 = T - \bigcup_l \tilde{S}_l = \emptyset$ *le problème II a une solution optimisante pour toute réalisation du vecteur aléatoire* $\boldsymbol{\tau}$ *et*

$$\tilde{\gamma}(t) = \min_{\mathbf{x}\in\mathbf{X}_t} \mathbf{c}'\mathbf{x}(t)$$

est une variable aléatoire sur le même champ d'événements que $\boldsymbol{\tau}$; *les formules du théorème* 3 *restent valables si l'on substitue* $\tilde{\gamma}(\mathbf{t})$, $\tilde{S}_l$, $\tilde{g}_l$ *à* $\gamma(\mathbf{t})$, S_l, g_l [15].

δ_2. *Si* $\tilde{S}_0 = T - \bigcup_l \tilde{S}_l \neq \emptyset$, $P\{\mathbf{t}\,|\,\mathbf{t}\in\tilde{S}_0\} > 0$ *et pour tout* $\mathbf{t}\in\tilde{S}_0$, *le problème correspondant de programmation linéaire n'a pas de sens. En ce cas*

$$P\left[\{\mathbf{t}\,|\,\tilde{\gamma}(\mathbf{t})\leq z\}\,\middle|\,\left\{\mathbf{t}\,|\,\mathbf{t}\in\bigcup_l \tilde{S}_l\right\}\right] = \left(1-\int_{\tilde{S}_0} f(\mathbf{t})\,d\mathbf{t}\right)^{-1}\left(\sum_{l=1}^{\tilde{q}}\int_{\tilde{S}_l^z} f(\mathbf{t})\,d\mathbf{t}\right),$$

où $P[A/B]$ *représente la probabilité conditionnelle et* $\tilde{S}_l^z$ *s'obtient de* S_l^z *en remplaçant* S_l *et* $g_l(\mathbf{t})$ *par* $\tilde{S}_l$ *et* $\tilde{g}_l(\mathbf{t})$.

On peut passer d'une région de décision à une autre adjacente en utilisant l'algorithme simplexe dual [17].

Observation. — Le cas $S_0 = \emptyset$ est rencontré souvent en pratique [15]. En effet, l'allocation rationnelle des ressources limitées, dans le cas des modèles linéaires conduit au problème de programmation :

Maximiser $\mathbf{c}'\mathbf{x}$, sous les conditions

$$\mathbf{A}\mathbf{x}\leq\mathbf{b}, \qquad \mathbf{x}\geq 0,$$

$\mathbf{b}$ étant un vecteur à composantes non négatives. On voit que ce système est toujours compatible si $\mathbf{b}$ est aléatoire et positif.

3. On peut généraliser les résultats obtenus en remplaçant chaque constante d'un problème de programmation linéaire par des fonctions linéaires de r variables aléatoires. Un cas particulier est celui où les composantes des matrices $\mathbf{A}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ sont formées par des variables aléatoires définies sur un espace probabilisé (Ω, K, P).

Mais dans ce cas la détermination effective des régions de décision est plus difficile. Si $r = 1$ on a indiqué une méthode de le faire en [18].

Observations. — *a.* Si $r = 1$ on peut déterminer explicitement la fonction de répartition du minimum dans les cas étudiés aux n°s 1 et 2, utilisant la fonction de répartition de la variable aléatoire qui intervient, qu'on suppose continue [18].

b. Un cas important dans les applications est celui des petites variations aléatoires. Si $\varepsilon = \max_j (\tilde{\delta}_j - \delta_j)$ est suffisamment petit, T est la seule région de décision et $F_\gamma(z)$ peut être calculé, par exemple dans le cas traité au n° 1, en utilisant la relation $\gamma(\mathbf{t}) = \alpha_0 + \alpha_1 t_1 + \ldots + \alpha_r t_r (\mathbf{t} \in T)$ et $f(t_1, \ldots, t_r)$. Le vecteur $(\alpha_0, \ldots, \alpha_r)$ peut être déterminé en résolvant un problème de programmation linéaire ordinaire pour un $\mathbf{t}^0 \in T$.

Les démonstrations seront publiées dans un autre Recueil.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) *Voir*, par exemple, (2) à (8).

(2) G. Dantzig, *Management Sc.*, 1, 1955, p. 197-206.

(3) A. Charnes et W. Cooper, *Management Sci.*, 6, 1959, p. 73-79.

(4) G. Mihoc, *Revista de Statisticà*, n° 12, 1959, p. 13-18.

(5) S. Elmaghraby, *Management Sci.*, 6, 1960, p. 270-294.

(6) S. Vajda, *Mathematical programming*, Londres, 1961.

(7) A. Madansky, *Operations Research*, 10, 1962, p. 463-471.

(8) M. Iosifescu, R. Theodorescu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4831.

(9) *Voir*, par exemple, (10), (11).

(10) G. Tintner, J. K. Sengupta et B. Morrison, *Stochastic linear programming with application to planning in India* (lithographié), 1962.

(11) G. Mihoc et V. Urseanu, *Matematici aplicate în statisticà*, éd. Acad. R. P. R., Bucarest, 1962.

(12) A. Charnes et W. Cooper, *Management Models and Industrial Applications of Linear Programming*, vol. 1, New York, 1961.

(13) B. Bereanu, *Communicàrile Acad. R. P. R.*, 13, 1963, p. 325-331.

(14) On peut perturber c comme au n° 1 pour assurer la non-dégénérescence.

(15) On a $S_0 = \emptyset$, l'ensemble vide, dans le cas du problème du transport avec consommptions aléatoires, *voir* (16).

(16) B. Bereanu, *Communicàrile Acad. R. P. R.*, 1963, p. 333-337.

(17) *Voir*, par exemple, H. Simmonard, *Programmation linéaire*, Paris, 1962.

(18) B. Bereanu, *Rev. Math. pures appl.*, 8, 1963, p. 683-697.

(*Université de Bucarest.*)

ACOUSTIQUE. — *Étude de la transmission des ondes ultrasonores dans un milieu artificiel hétérogène constitué par des microbilles en verre immergées dans un liquide.* Note (*) de M. **Jean-Claude Loewenstein** et Mlle **Marie-Louise Gaulard**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de la transmission des ondes ultrasonores dans un milieu constitué par des microbilles en verre immergées dans un liquide, nous a conduits à rechercher expérimentalement quelle était l'influence de la célérité propre du milieu liquide sur la largeur de la bande passante : la bande passante croît quand la célérité du milieu liquide croît; la célérité du milieu complexe « microbilles-liquide » est toujours à peu près égale à celle du liquide seul.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué quelques résultats concernant l'absorption d'impulsions ultrasonores de fréquence 1 MHz dans un milieu constitué par des microbilles en verre immergées dans différents liquides purs. Nous communiquons ici les résultats obtenus pour une fréquence ultrasonore de 0,5 MHz. Les échantillons sont analogues aux précédents, mais, nous basant sur le fait que la célérité des ondes ultrasonores dans le milieu liquide où les billes sont immergées semble jouer un rôle important sur la largeur de la bande passante, nous avons remplacé les liquides purs utilisés jusqu'à présent par des mélanges alcool-glycérol, mélanges dont nous avons pu faire varier la célérité à volonté, en faisant varier la proportion relative de leurs constituants.

Variation de la célérité dans le mélange alcool-glycérol. — Une courbe d'étalonnage, tracée au préalable, en prenant l'eau comme liquide de référence ($c = 1500$ m/s), nous a permis de déterminer les proportions de mélange alcool-glycérol à adopter. Nous avons retenu les valeurs suivantes :

Échantillon.	Alcool (95°) (%).	Glycérol (%).	cm/s.
1	100	0	1250
2	89	11	1300
3	69	31	1400
4	53	47	1500
5	39	61	1600
6	26	74	1700
7	14	86	1800
8	0	100	1890

Le glycérol et le mélange correspondant à $c = 1800$ m/s possèdent une viscosité tellement importante qu'il nous a été provisoirement impossible d'obtenir un remplissage correct des éprouvettes, donc de faire des mesures avec ces deux milieux liquides. Par contre, la célérité de 1500 m/s pouvant être obtenue soit avec un mélange alcool-glycérol, soit avec de l'eau, nous avons fait une série d'essais dans chacun des deux cas.

Dispositif expérimental. — Les essais ont été effectués par transmission à la fréquence de 0,5 MHz, avec un générateur de la société Ultrasonic fonctionnant par impulsions. Les transducteurs sont des céramiques au titanate de baryum. L'éprouvette (*fig.* 1), destinée à recevoir le mélange billes-liquide à étudier, est une cuve parallélépipédique en duralumin dont les deux faces opposées sont percées d'un trou de façon identique. Les deux transducteurs appliqués sur l'éprouvette par ces orifices sont ainsi en contact direct avec le milieu billes-liquide à étudier.

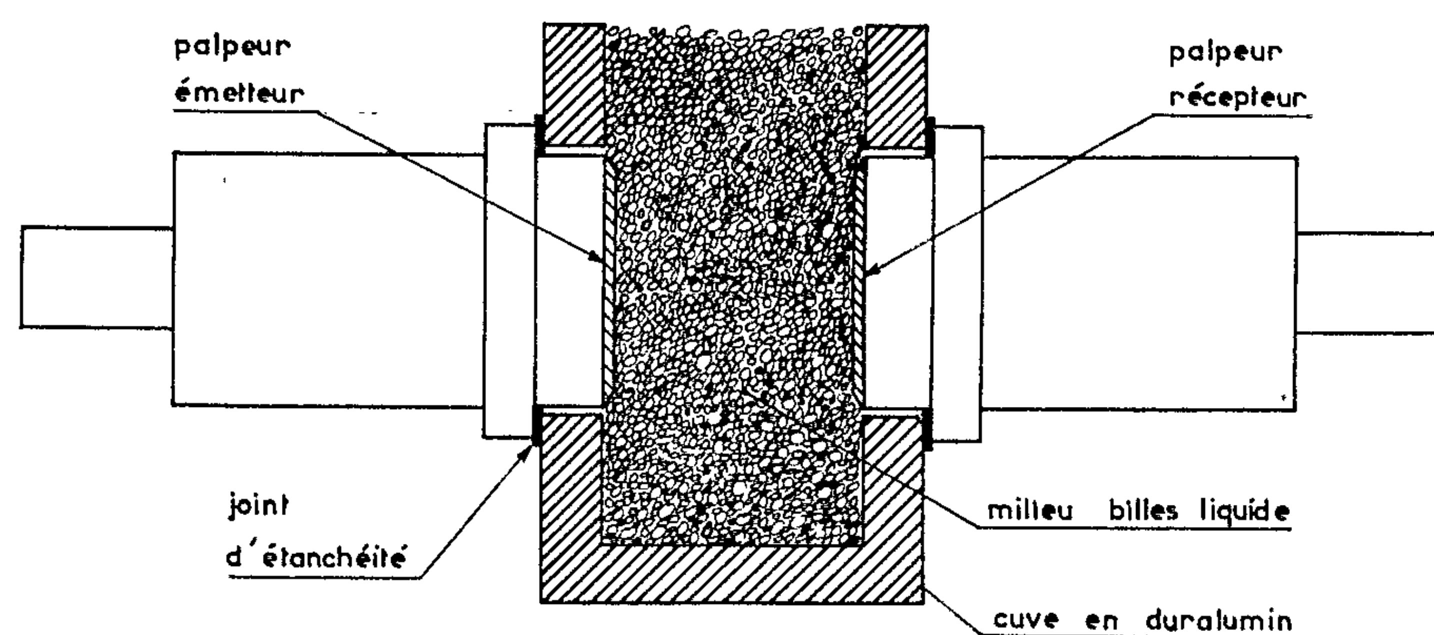


Fig. 1.

Pour préparer une éprouvette, nous commençons par la remplir avec le liquide choisi. Puis, nous la plaçons sur le plateau d'une table à secousses qui la soumet à des vibrations mécaniques entretenues et rapides. Nous versons alors les billes très lentement dans l'éprouvette. Nous obtenons ainsi un milieu exempt de bulles gazeuses et présentant un tassement maximal. Les billes en verre utilisées avaient les diamètres suivants (en millimètres) : 0,4, 0,5, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,4 et 2,0.

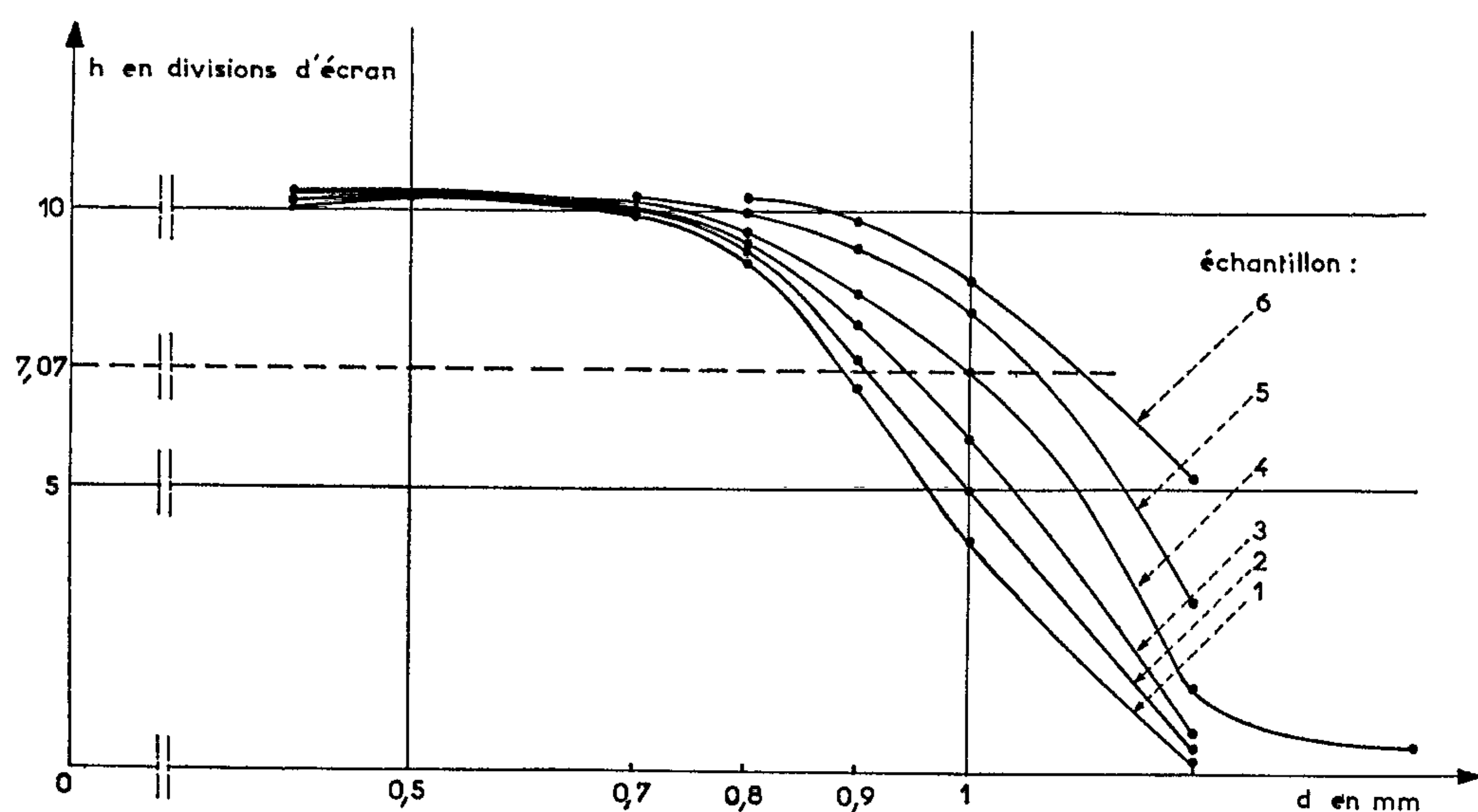


Fig. 2.

Résultats. — Pour chacun des liquides précédemment indiqués, nous avons tracé une courbe d'absorption selon le procédé mentionné dans notre première Note, c'est-à-dire en portant, en ordonnée, la hauteur du premier écho transmis, en fonction du diamètre des billes, en abscisse.

Nous définissons la bande passante comme pour un amplificateur : c'est le diamètre des billes pour lequel la hauteur du premier écho est égale à 0,707 fois la valeur maximale de la courbe. L'observation du faisceau de courbes de la figure 2 nous montre que la largeur de la bande passante croît quand la célérité du milieu liquide croît. Tandis que nous passons de l'échantillon 1 à l'échantillon 6, la dimension des billes qui correspond à la limite de la bande passante passe de 0,88 à 1,08 mm, la célérité dans le milieu propre à chaque échantillon passant de 1250 à 1700 m/s.

Toutes nos mesures ont montré que la célérité dans le milieu billes-liquide différait très peu (moins de 5 %) de la célérité du liquide seul. A 0,5 MHz, quand nous passons de l'échantillon 1 à l'échantillon 6 la longueur d'onde passe de 2,5 à 3,2 mm. Nous notons, dans les limites de notre expérimentation, que la dimension des billes qui correspond à la limite de la bande passante est constamment voisine du tiers de la longueur d'onde.

Enfin, lorsque le milieu liquide employé est de l'eau, la bande passante est la même que si le milieu liquide est un mélange d'alcool et de glycérol de même célérité.

La nature du liquide intermédiaire semble donc intervenir surtout par sa célérité.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) M.-L. Gaulard et J.-Cl. Loewenstein, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1685.

(*Laboratoire des Ultra-sons de l'E.N.S.E.M.,*
2, rue de la Citadelle, Nancy.)

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Mesure directe du coefficient Peltier.*

Note (*) de Mme **Marie-Claude Levenq**, MM. **Jean-Louis Petit** et **René Bernard**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Un appareil de mesure directe du coefficient Peltier par la méthode de compensation de Guttstein [1] a été réalisé. Les mesures sont simplifiées par une technique d'automatisation. La détermination du coefficient Peltier π peut s'effectuer entre 25 et 130°C. La reproductibilité des résultats a été vérifiée par des séries de mesures qui mettent en évidence une précision, fonction du matériau thermoélectrique étudié, mais toujours supérieure à 5 %.

La détermination du coefficient Peltier π est habituellement réalisée avec une bonne précision à partir de la mesure du coefficient Seebeck α [2], les techniques de mesures directes n'aboutissant pas en général à une semblable précision. Ces techniques font appel à des méthodes de calorimétrie différentielle [3], ou de compensation directe [[4] à [7]], délicates. Bien qu'en théorie, ces dernières permettent une détermination exacte de π, le résultat reste médiocre en raison des difficultés d'ordre expérimental dont les principales sont d'apporter l'énergie de compensation sur la soudure froide elle-même et de déterminer de façon précise, par une mesure de température, le point de compensation.

Notre dispositif s'efforce de remédier à ces inconvénients. L'énergie de compensation est produite dans un enroulement chauffant séparé des jonctions par une épaisseur de cuivre inférieure à quelques 1/10 de millimètre. Le point de compensation est obtenu graphiquement à partir d'un faisceau de courbes tracées de part et d'autre de la compensation théorique.

L'appareil se compose d'une enceinte régulée en température par un ensemble électronique programmeur entre la température ambiante et 130°C, et d'un bloc de mesure d'accès facile. Ce dernier est constitué par deux radiateurs cylindriques en cuivre R_1 et R_2, portant les enroulements C_1 et C_2 de compensation fixés mécaniquement sur les flasques du porte-échantillon. Ces dernières forment avec le matériau à l'étude E (barreau cylindrique) un couple Cu/E/Cu dont les contacts sont assurés par des soudures à l'étain. Les enroulements C_1 et C_2 (constantan) et le couple chromel-alumel *ab* placé au plus près des jonctions permettent de réaliser la compensation et la détection de la différence de température dans les meilleures conditions (*fig.* 1). Un couple *ed* permet de définir la température de l'échantillon.

Pour réaliser le faisceau de courbes précédemment cité un programmeur mécanique envoie dans l'enroulement de compensation des courants *i*

croissants et présélectionnés en fonction de l'intensité I parcourant l'échantillon, de façon à encadrer la valeur de compensation supposée. L'enregistrement de la f. é. m. du couple *ab* conduit à l'obtention de la courbe $[\Delta x]_I^i = k\,\Delta T$ (*fig.* 2).

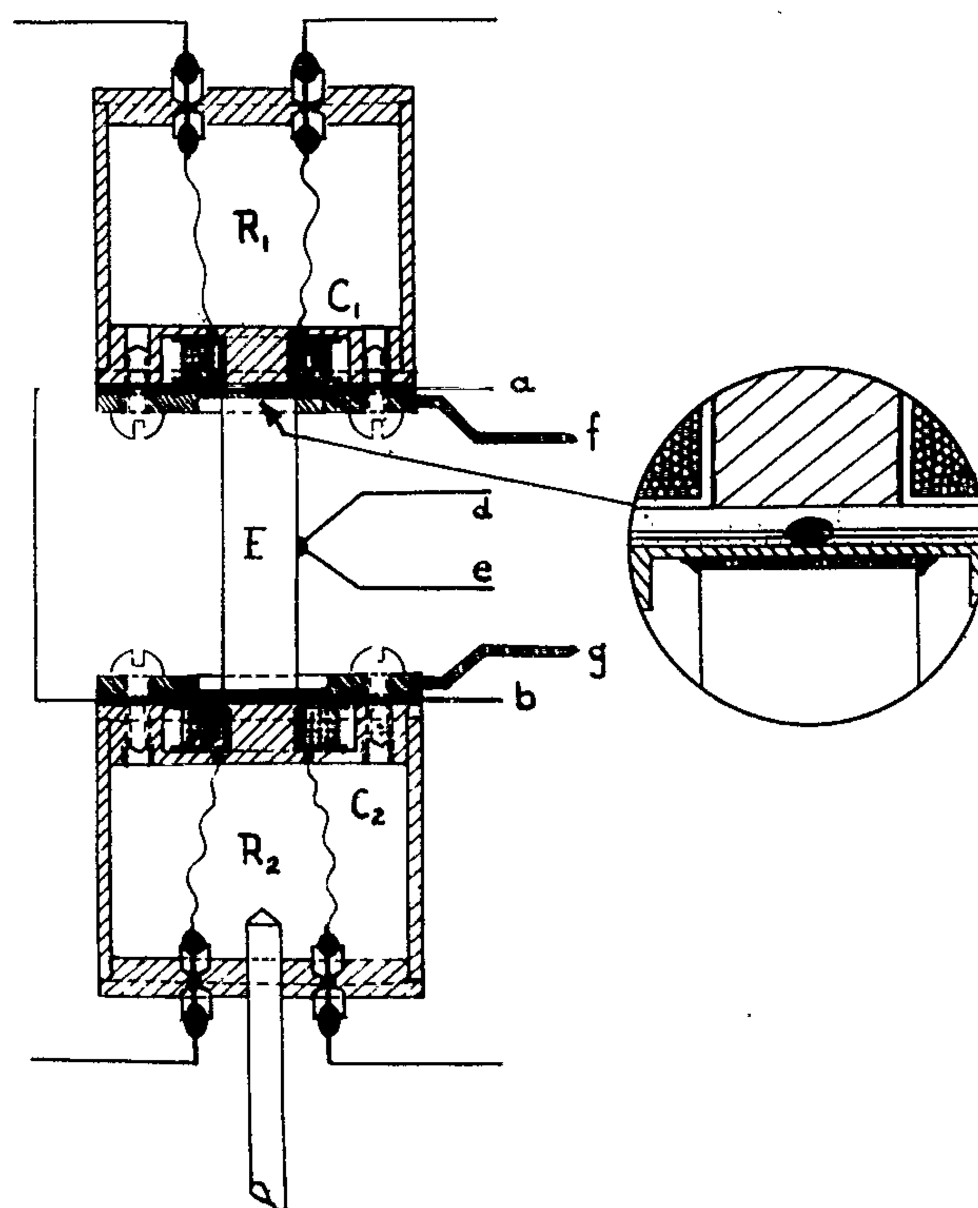


Fig. 1.

Cette courbe, pour un courant I constant, représente, en fonction des courants *i* de compensation, l'écart de température existant entre les deux jonctions. Le réseau des courbes $\Delta x = f(i)$ tracé pour une température constante et pour différentes valeurs de I permet alors de déterminer graphiquement le courant de compensation *i*.

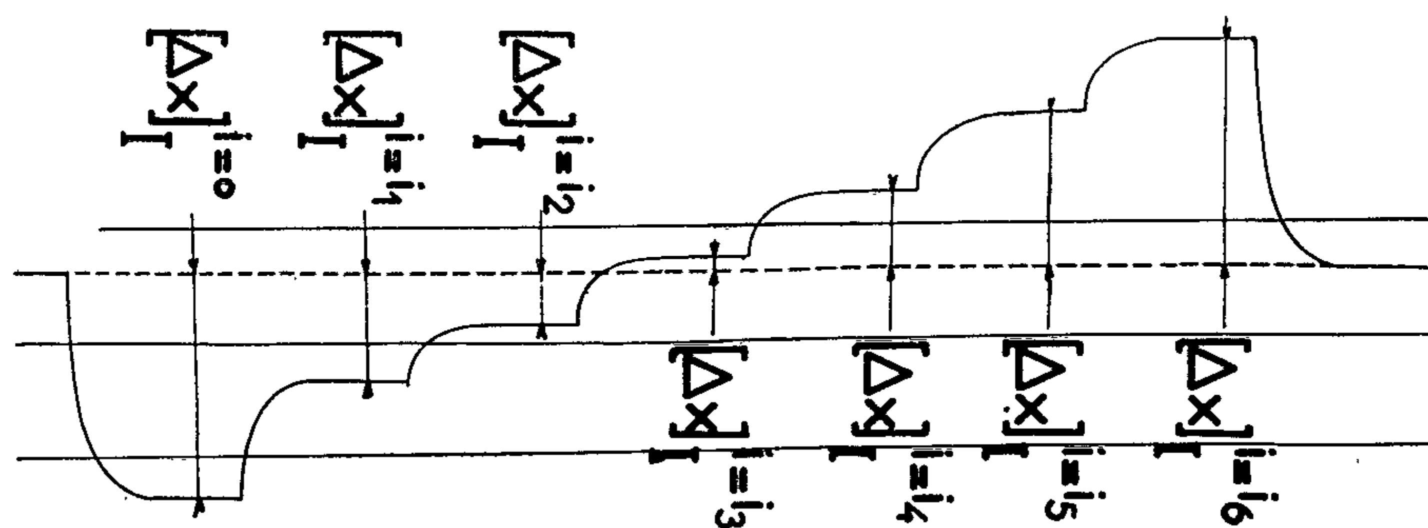


Fig. 2.

L'étude générale de la distribution des températures dans l'appareil montre que la compensation de l'effet Peltier étant réalisé, le coefficient Δ est donné par

$$\pi = \frac{1}{2\mathrm{I}}\left[r_c i_0^2 + \left(\rho\frac{l}{s} + \Sigma r\right)\mathrm{I}^2\right],$$

où

r_c est la résistance électrique d'un enroulement de compensation;
$\rho(l/s)$ la résistance de l'échantillon;
Σr l'ensemble des résistances électriques parasites.

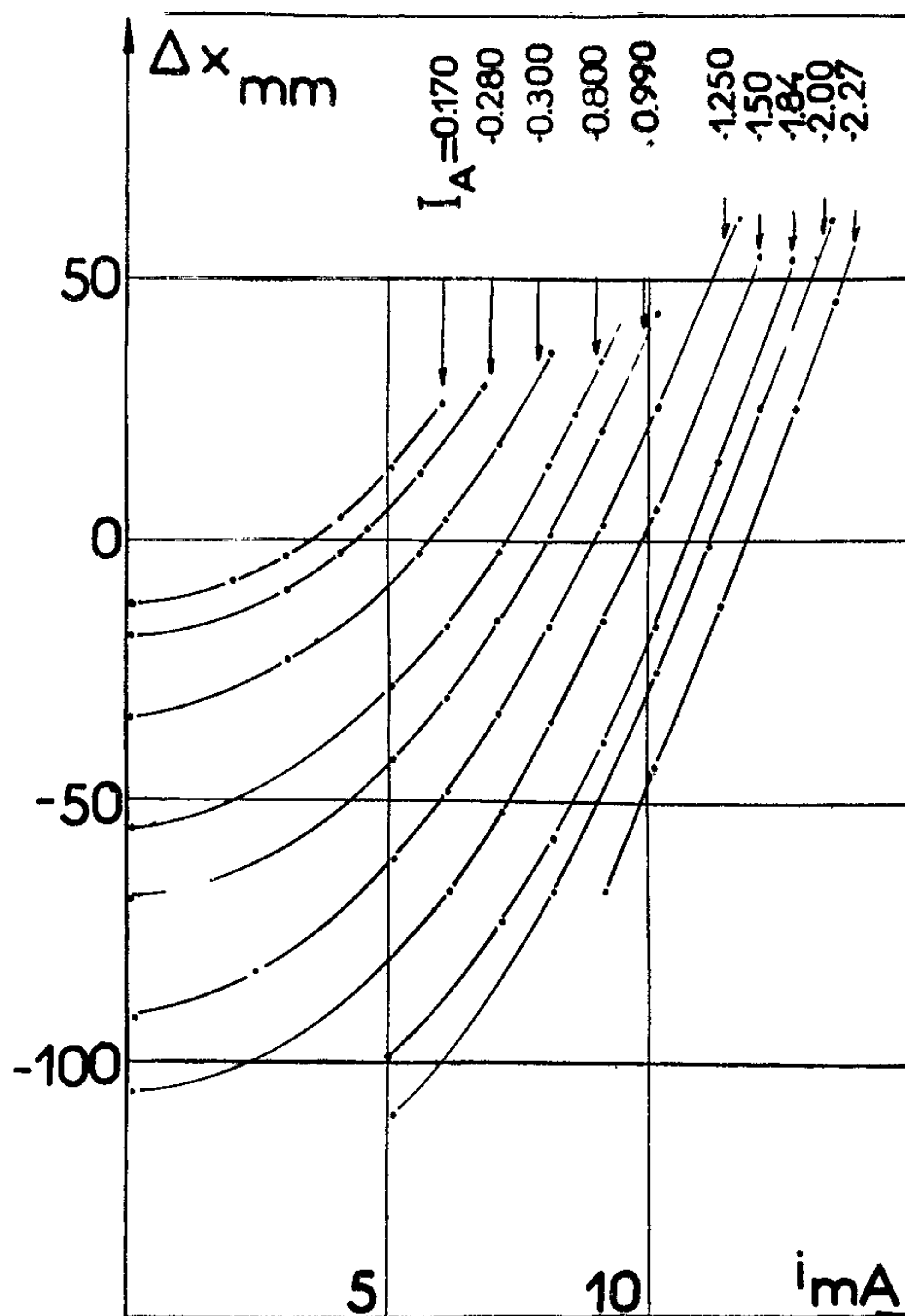


Fig. 3.

Compte tenu de la précision des mesures, on peut négliger l'influence des échanges thermiques superficiels entre l'échantillon et l'atmosphère.

Un exemple d'application de cette méthode à un échantillon d'antimoine conduit aux courbes de la figure 3 pour une température d'étude de 32,5°C.

Le coefficient Peltier absolu est défini comme la valeur d'extrapolation graphique ou mathématique de la courbe $\pi = f(\mathrm{I})$ (*fig.* 4) qui

est fonction du coefficient de forme de l'échantillon. Le métal de référence étant le cuivre, un étalonnage est indispensable.

Les mesures sont reproductibles à 1 %. L'erreur sur le coefficient mesuré ne dépasse pas 5 %. L'appareil se prête également à la détermination

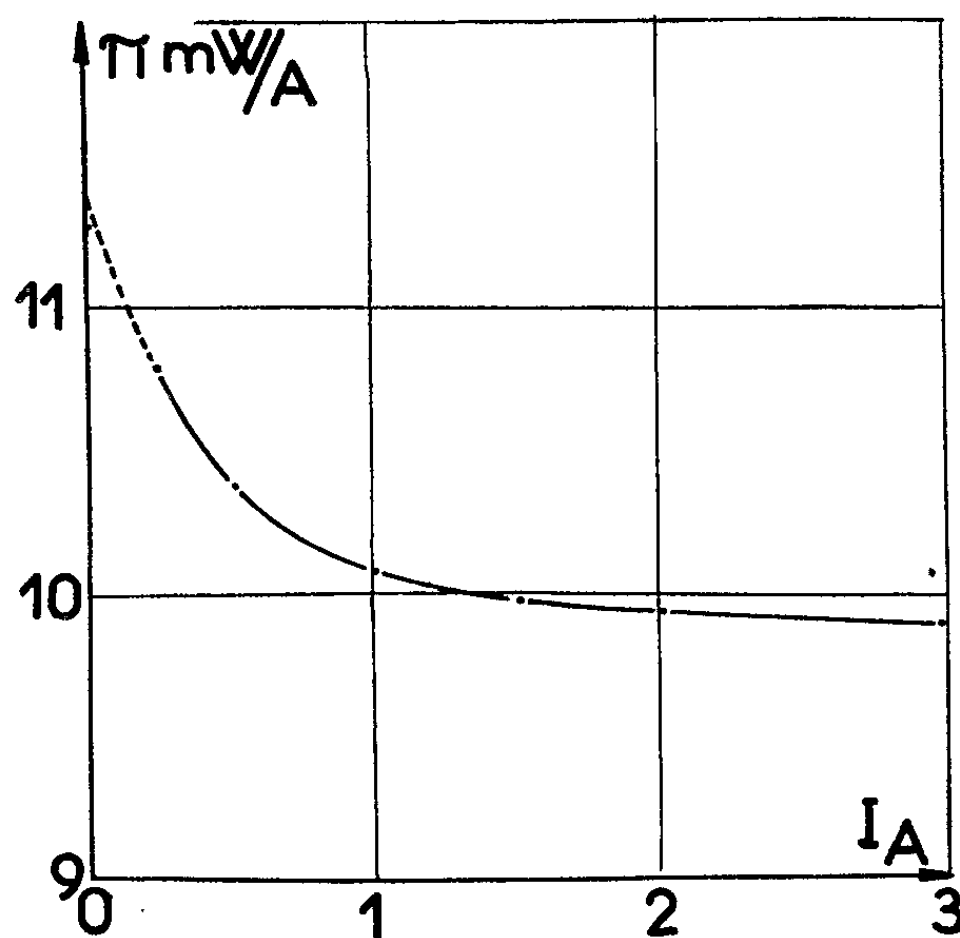


Fig. 4.

des coefficients de température de cet effet dans le domaine étudié et de la conductivité thermique des matériaux semi-conducteurs par la méthode d'Harman (8).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) GUTTSTEIN, *Ann. Phys.*, 43, p. 1079-1914.
(2) IOFFE, Infosearch, London.
(3) W. MEISSNER et H. REDDEMANN, *Hand. Exp. Phys.*, W. Wien-F. Harma, Leipzig, II, Part 2, 1935, p. 395-490.
(4) E. H. PUTLEY, *Proc. Phys. Soc.* (London), 35, 1955, p. 1368.
(5) M. SHTENBERG et P. I. BARANSKII, *Zhur. Tekh. Fiz.*, 26, 1956, p. 683.
(6) IOFFE, L. S. STILBANS, E. K. IORDANNICHVILI et T. S. STAVITSKAIA, Eyrolles, Paris, 1958.
(7) CADOFF et MILLER, Chapman-Hall, L. T. D., London, 1960.
(8) T. C. HARMAN, J. H. COHN et M. J. LOGAN, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1351.

(Département de Physique de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Un spectromètre à cavité coaxiale pour ondes métriques.* Note (*) de MM. **Michel Decorps** et **Claude Fric**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons réalisé, dans la gamme des 200 MHz, un spectromètre d'un type nouveau dans cette bande puisque réunissant à la fois les facilités de montage procurées par la technique des lignes et la sensibilité d'un montage du type oscillateur marginal. Le spectromètre peut fonctionner également en oscillateur de Robinson (1).

1. Schéma de principe (*fig.* 1). — Un amplificateur à transistors centré sur 215 MHz est mis en réaction sur lui-même à travers une cavité coaxiale quart d'onde à haute surtension ($Q = 1000$). Un atténuateur variable et un déphaseur (ligne de longueur variable) nous permettent de réaliser les conditions d'entretien. La fréquence des oscillations est ajustée par un déplacement micrométrique de l'âme de la cavité, toutefois la fréquence de travail est limitée par la bande passante de l'amplificateur. L'échantillon est disposé en un point de champ maximal, le passage par la résonance entraîne une variation du niveau d'oscillation et la détection de l'onde H. F. est effectuée par un cristal placé sur une branche dérivée par l'intermédiaire d'un coupleur directif à 10 dB. Si on le désire, l'introduction d'un limiteur entre le coupleur et la cavité permet de fonctionner dans les mêmes conditions que celles de l'oscillateur de Robinson (1).

Pour ces deux types de montage le fonctionnement a été satisfaisant. Toutefois, l'étude comparative des performances doit être envisagée sous l'aspect du bruit, elle ne sera pas décrite ici, nos expériences n'étant pas encore terminées.

Un montage analogue a déjà été utilisé pour réaliser des oscillateurs à hautes performances [(2), (3), (4)] et tout récemment par Payne (5) pour réaliser en bande X un spectromètre à résonance paramagnétique électronique (R. P. E.). Ce type de montage offre une stabilité de fréquence très supérieure à celle des systèmes classiques. Nous avons obtenu ici à 213 MHz une stabilité de 10^{-6} sur 5 mn (*fig.* 2).

2. Les dispositifs de modulation. — 1° *Modulation de fréquence.* — Nous avons réalisé une modulation de fréquence en chargeant la cavité par un condensateur vibrant de faible capacité C, la déviation de fréquence peut atteindre $\pm$ 2,5 MHz. Dans ces conditions, le spectromètre n'est pas exempt de la classique modulation d'amplitude parasite due à la rotation de phase dans la ligne coaxiale utilisée pour boucler le système. Un calcul simple donne l'amplitude de cette modulation parasite.

La fréquence des oscillations est donnée par $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 2k\pi$ (*fig.* 3). En l'absence de modulation on s'est arrangé pour que le système oscille sur la fréquence naturelle f_0 des oscillations de la cavité.

Lorsque la capacité C varie de ΔC, on enregistre une variation de fréquence Δf telle que $\Delta\varphi = 0$.

Dans ces conditions on doit avoir $\Delta\varphi_3 + l.\Delta\omega/c = 0$, $\Delta\varphi_1$ étant du second ordre par rapport à $\Delta\varphi_2$.

Comme la tension $V_S = KV_0/(1 - j\Delta\varphi_3)$:

$$V_S = \frac{KV_0}{1 + \frac{jl\Delta\omega}{c}}. \quad (1)$$

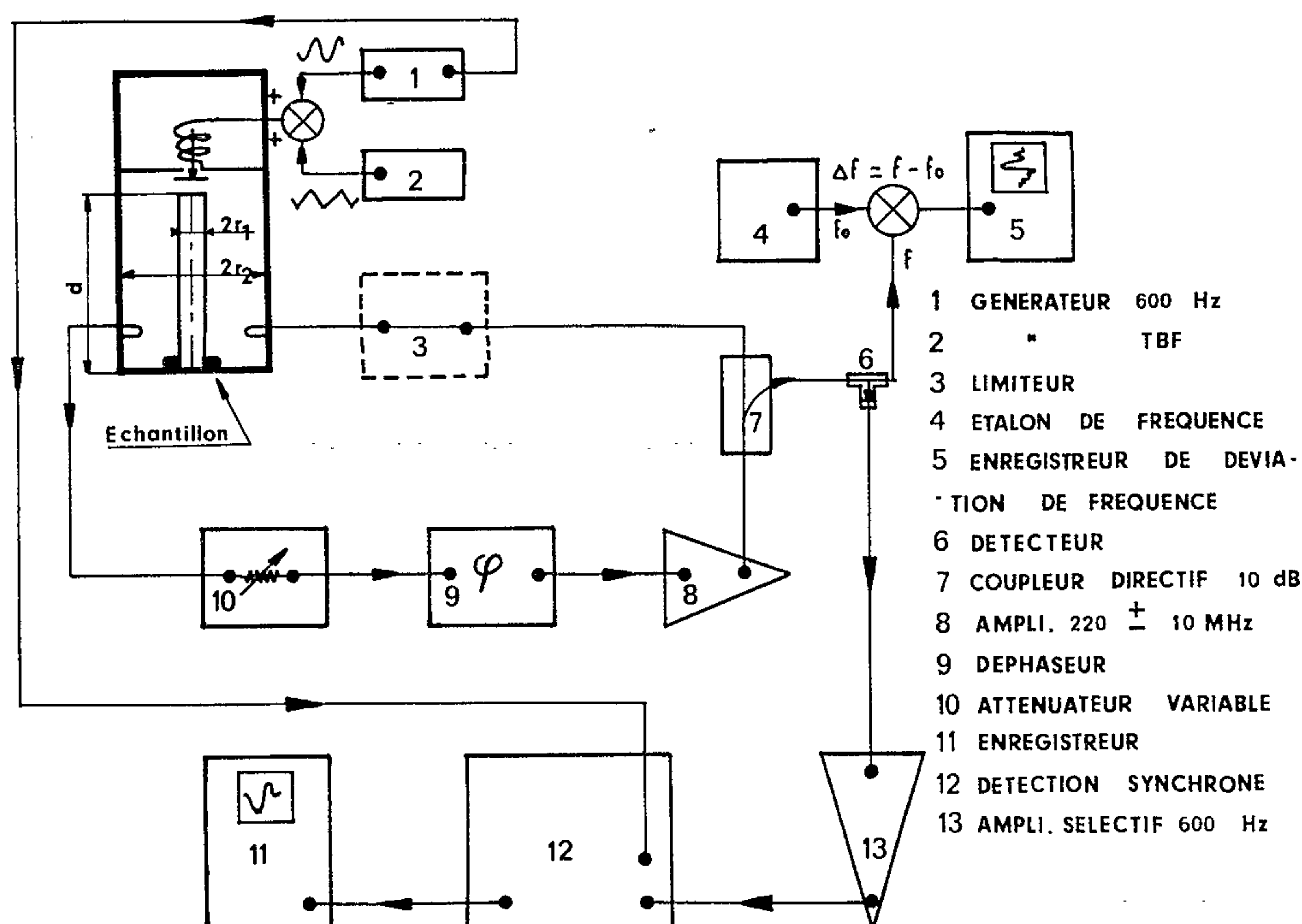


Fig. 1. — Schéma de principe du spectromètre avec modulation de fréquence.

Le coefficient de transmission de la cavité varie donc suivant l'équation (1), le signal de résonance s'inscrit alors sur une courbe présentant un coefficient de surtension apparent $Q_a = \omega l/2c$.

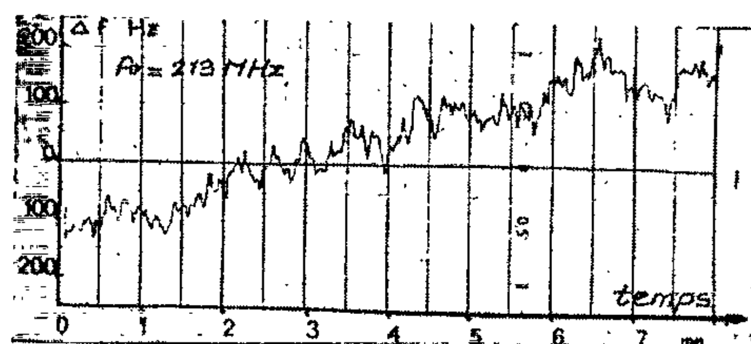
Pour $l = 1$ m, $f_0 = 213$ MHz, $\Delta f = 2$ MHz; $Q_a = 2{,}23$ et $\Delta|V_S|/|V_S| = 10^{-3}$.

Cette modulation loin d'être négligeable (*fig.* 4) est très gênante lorsqu'on veut étudier des raies larges ou des échantillons à faible concentration. Toutefois cette modulation peut être compensée partiellement.

2° *Modulation de champ.* — Nous avons fait travailler le spectromètre avec modulation Zeeman et l'avons testé avec le signal de R. P. E. donné par un échantillon de D. P. P. H. Le spectromètre est sensible à moins de 10^{18} spins en rapport signal sur bruit de 1 comme on peut le déduire de l'enregistrement donné sur la figure 5. Précisons que l'enregistrement a été effectué sans introduction de limiteur, un choix plus judicieux d'un

certain nombre de paramètres régissant le fonctionnement de l'appareil nous permet de penser que cette sensibilité sera notablement améliorée.

3. Coefficient de couplage de la cavité avec la ligne. — Les boucles de couplage sont orientables, de surfaces effectives S_1 et S_2, elles sont situées dans un plan de champ électrique nul, de plus, leur surface est suffi-



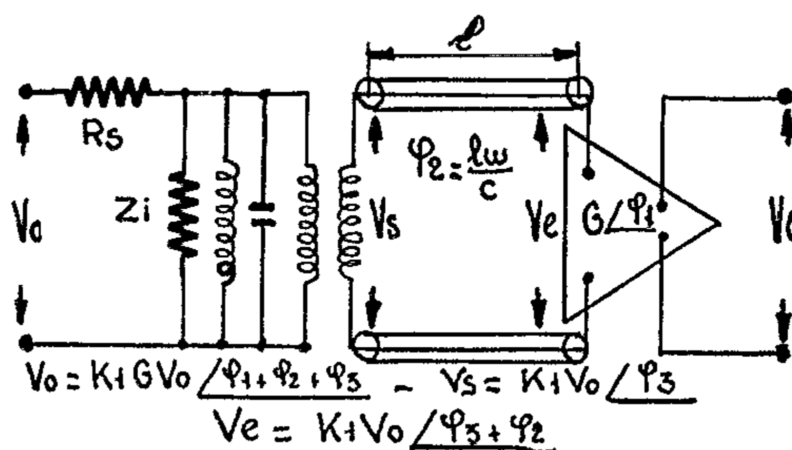
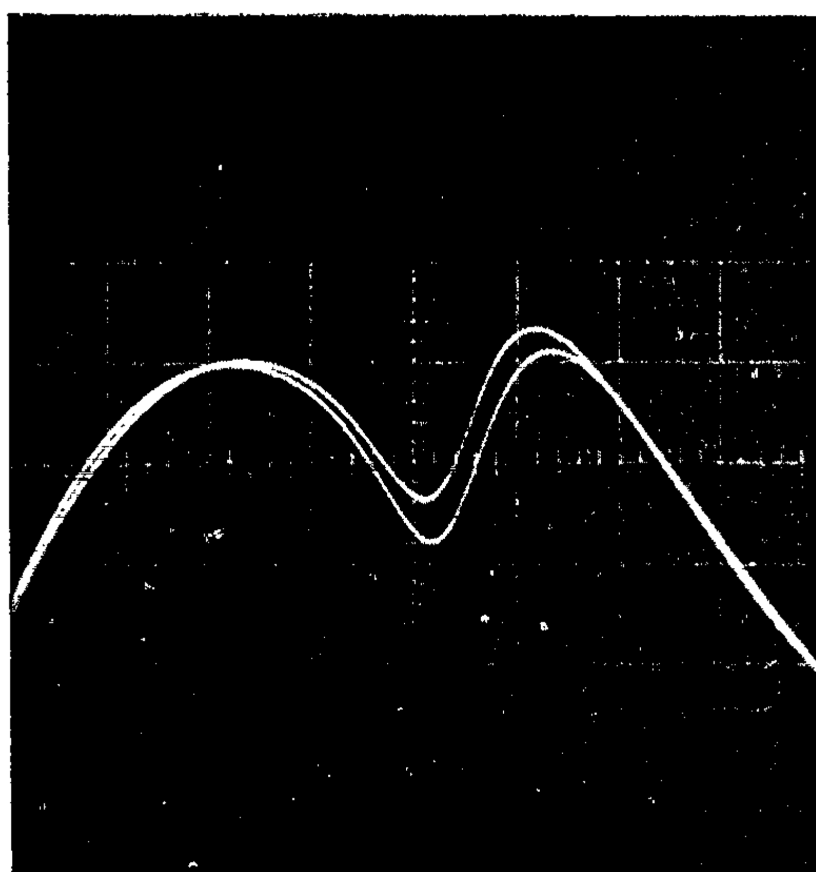


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Enregistrement de la déviation de fréquence de l'oscillateur.

Fig. 3. — Schéma équivalent du montage.

samment faible pour ne pas modifier la répartition du champ dans la cavité. Dans le cas de la modulation Zeeman, nous nous plaçons à la fréquence de résonance de la cavité et nous négligeons les selfs propres des boucles de couplage qui peuvent être neutralisées à l'aide de stubs adaptateurs;



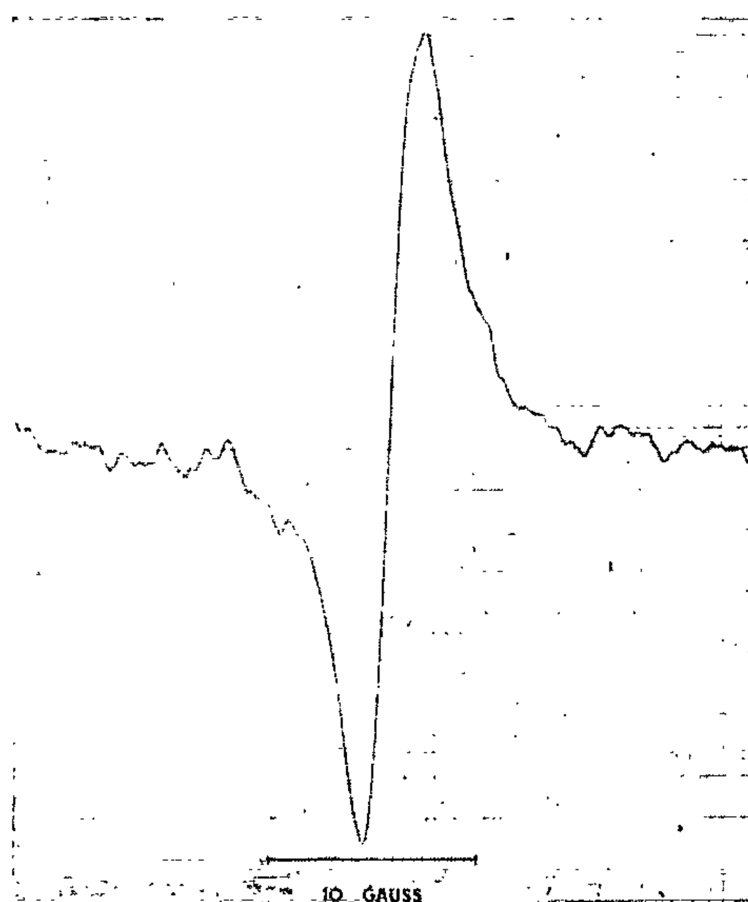


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Signal de résonance ferromagnétique nucléaire d'un échantillon de cobalt (poudre Ugine C. O. F.); largeur de modulation : 4 MHz.

Fig. 5. — Signal de résonance d'un échantillon de 18 mg de D. P. P. H. Vitesse du balayage lent : 0,1 gauss/s. Fréquence du balayage étroit : 3,6 kHz; constante de temps : 3 s.

dans ces conditions, l'équation de conservation de l'énergie permet de calculer l'impédance d'entrée Z_i de la cavité :

$$\frac{1}{Z_i} = \frac{r_2^2\, d\pi \operatorname{Log}\dfrac{r_2}{r_1}}{\mu_0 \omega_0 S_1^2 Q_0} + \frac{S_2^2}{Z_0 S_1^2}.$$

Le passage par la résonance se traduit par une variation $\Delta Q_0 = 4\pi\eta\chi'' Q_0^2$ du coefficient de surtension de la cavité, comme $V_S = (S_2/S_1)\{V_0/[1 + R_S/Z]\}$ il vient

$$\Delta V_S = \frac{dV_S}{dQ_0}\Delta Q_0 = S_2 S_1 K V_0 R_S \left[S_1^2 + \frac{R_S K}{Q_0} + \frac{R_S S_2^2}{Z_0}\right]^{-2}, \qquad \text{avec} \quad K = \frac{r_2^2\, d\pi \operatorname{Log}\dfrac{r_2}{r_1}}{\mu_0 \omega}$$

pour $R_S = R_0 = 50\,\Omega$ dans le cas du montage sans limiteur.

Le calcul de $\partial(\Delta V_S)/\partial S_1 = 0$, $\partial(\Delta V_S)/\partial S_2 = 0$ conduit à une valeur optimale de ΔV_S pour

$$S_1 = S_2 = \sqrt{\frac{Z_0 K}{2 Q_0}},$$

on a alors $Z_i = Z_0/3$, soit un T. O. S. de 3 à l'entrée de la cavité.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par Feher [6] pour un spectromètre hyperfréquence classique.

4. Conclusions. — Ce spectromètre à cavité dont le circuit d'entretien est extérieur est particulièrement bien adapté pour travailler à forte puissance. Par ailleurs, sa grande souplesse d'emploi jointe à une excellente stabilité en fréquence, lui confèrent une nette supériorité sur les spectromètres à tubes à constantes réparties. A notre connaissance cet appareil est le premier qui utilise les transistors dans cette gamme de fréquence, il ouvre ainsi un vaste champ d'application dans le domaine des diverses résonances.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) F. N. H. Robinson, *J. Sc. Inst.*, 36, 1959, p. 481.
(2) D. E. Caro et L. U. Hibbard, *J. Sc. Inst.*, 29, 1952, p. 403.
(3) M. S. Khaikin, *Cryogenics*, 2, 1962, p. 146.
(4) Nguyen Tuong Viet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4218.
(5) J. B. Payne, *I. E. E. E. Trans. on M. T. T.*, 1964, p. 48.
(6) G. Feher, *Bell Sys. Tech. J.*, 36, 1957, p. 449.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger*,
B. P. n° 1386, *Alger, République algérienne*.)

OPTIQUE. — *Phénomène de Debye et Sears. Calcul de l'intensité des raies par ordinateur électronique, compte tenu de la courbure des rayons lumineux et de la diffraction propre du système.* Note (*) de

MM. **Norbert Ségard, Jean Pouliquen** et **André Defebvre**,

transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On expose les résultats d'un calcul d'intensité de raies de diffraction de Debye et Sears réalisé à l'aide d'un ordinateur Bull « Gamma Tambour ». La courbure des rayons lumineux et les variations d'éclairement qu'elle crée au plan de sortie du milieu sont envisagées ainsi que la diffraction à partir de ce plan. Les limites d'application de ce procédé de calcul sont examinées par comparaison avec l'expérience et d'autres théories (Nagendra Nath et Extermann et Wannier).

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous exposions un nouveau mode de calcul de l'intensité des raies de diffraction de Debye et Sears (3). L'utilisation d'un ordinateur nous a permis d'améliorer ce modèle : l'analyse est faite sur 90 rayons par pas $\Lambda/2$ (au lieu de 10 rayons) et nous tenons compte de la fonction amplitude au plan de sortie (supposée constante précédemment).

Calcul de la fonction amplitude au plan de sortie. — L'onde lumineuse est supposée plane et uniforme dans le plan d'entrée. Deux rayons lumineux, infiniment voisins, entrant aux abscisses x_0 et $x_0 + dx_0$ dans le champ ultrasonore de largeur z, définissent un « tube de lumière » de hauteur dx_0 à l'entrée et de hauteur dx_1 à la sortie du champ. Nous admettrons qu'il n'y a aucune « fuite » de lumière hors de ce tube (la diffraction au sein du champ ultrasonné étant négligée).

L'éclairement au plan de sortie est alors

$$(1) \qquad E' = E\frac{dx_0}{dx_1} = E\frac{d\alpha_0}{d\alpha_1},$$

en introduisant les variables réduites α_1 et α_0 qui interviennent dans l'équation (2) des rayons (4) :

$$(2) \qquad u = (\sin\alpha_1).(\sin\alpha_0)^{-1} = sn(K+\xi) = cn[\xi, k].(dn(\xi, k))^{-1},$$

avec

$$k = \sin\alpha_0; \qquad K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}; \qquad \xi = \frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}};$$

$$\alpha_0 = \frac{\pi x_0}{\Lambda} \quad \text{et} \quad \alpha_1 = \frac{\pi x_1}{\Lambda}.$$

En dérivant, à ξ constant, l'équation (2) des rayons lumineux par rapport au paramètre k, on obtient (en posant $E = 1$) l'amplitude $A(\alpha_1)$ au plan de sortie

$$(3) \qquad E' = E\frac{d\alpha_0}{d\alpha_1} = \left[\frac{\cos\alpha_0}{\cos\alpha_1}\left[\frac{cn\xi}{dn\xi} + \frac{sn\xi}{dn^2\xi}(\mathrm{el}\,\xi - \cos^2\alpha_0.\xi)\right]\right]^{-1} = A^2(\alpha_1),$$

où elξ est l'intégrale elliptique de seconde espèce (5).

Remarquons que (3) donne pour $E'(\alpha_1)$ des formes indéterminées pour $k = 0$ et $k = 1$. Il est facile de lever l'indétermination; on obtient :

avec $k = 0$:

$$\alpha_0 = 0, \qquad E' = (\cos\xi)^{-1};$$

avec $k = 1$:

$$\alpha_0 = \frac{\pi}{2}; \qquad E' = cn(\xi, 1) = dn(\xi, 1).$$

Intensité des raies de diffraction. — La théorie précédemment exposée [1] doit être retouchée pour tenir compte de la fonction amplitude $A(\alpha_1)$ au plan de sortie du champ ultrasonné. La fonction $A(\alpha_1)$ ayant les mêmes symétries que la fonction phase $\varphi(\alpha_1)$ qui correspond au trajet des rayons lumineux au sein du bac, il est facile de voir, en suivant pas à pas la méthode exposée dans la Note [1], que le problème revient à calculer les intégrales

$$\text{(5)} \qquad \left.\begin{matrix} A_p \\ B_p \end{matrix}\right\} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} A(\alpha_1) \cos 2p\alpha_1 \left.\begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix}\right\} \varphi(\alpha_1)\, d\alpha_1,$$

l'intensité de la raie d'ordre p étant alors

$$\text{(6)} \qquad I_p = C(A_p^2 + B_p^2).$$

Calcul de l'intensité des raies par ordinateur électronique. — Les calculs ont été menés à l'aide d'un ordinateur Bull « Gamma Tambour » en utilisant le langage symbolique APB [6].

Les intégrales A_p et B_p ont été évaluées par la méthode des trapèzes en calculant 90 positions (rayons entrant de degré en degré dans l'intervalle [0°, 90°]).

Les intégrales elliptiques de seconde espèce, des fonctions $A(\alpha_1)$ et $\varphi(\alpha_1)$ [1], ont été calculées directement en utilisant la transformation de Landen à paramètre k croissant pour $k > 0,8$; à paramètre k décroissant pour $k < 0,8$.

Quant aux fonctions de Jacobi (sn, cn, dn), elles ont été évaluées à partir de la fonction $sn(\xi, k)$ exprimée par un développement en série valable pour $\xi < 0,5$, l'emploi d'une formule de duplication permettant d'étendre les résultats aux cas où $\xi > 0,5$.

Résultats. — Nous avons calculé par notre méthode tous les spectres déjà étudiés [7]. La fréquence ultrasonore est $F = 1$ MHz; la largeur ultrasonnée, $z = 5$ cm. Les résultats relatifs à quelques-uns d'entre eux sont reportés dans le tableau suivant où les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de Nagendra Nath : $I_p = J_p^2(a)$ avec $a = 2\pi, \Delta n(z/\lambda)$ ont été rappelées.

	Théorie		
	nouvelle.	de Nagendra Nath.	Valeurs expérimentales.
p.	$\Delta n = 3{,}23.10^{-6}$.	$a = 1{,}86$.	$V_q = 400$ V.
0	0,92	0,92	1,03
1	3,34	3,34	3,34
2	1,01	1,01	1,03
	$\Delta n = 9{,}59.10^{-6}$.	$a = 5{,}52$.	$V_q = 1200$ V.
0	0	0	0
1	1,14	1,145	1,14
2	0,15	0,145	0,259
3	0,63	0,622	0,675
4	1,55	1,55	1,66
5	1,03	1,03	1,01
6	0,35	0,35	0,35
	$\Delta n = 15.10^{-6}$.	$a = 8{,}65$.	$V_q = 2000$ V.
0	0	0	0
1	0,72	0,73	0,72
2	0,05	0,036	0,45
3	0,58	0,582	0,595
4	0,51	0,527	0,785
5	0,015	0,008	0
6	0,70	0,692	0,742
7	1,13	1,129	1,26
8	0,78	0,788	1,02
9	0,325	0,336	0,62

Discussion et conclusions. — Le point le plus frappant est incontestablement l'accord quasi parfait maintenu entre nos résultats et ceux de Nagendra Nath même aux tensions élevées d'excitation du quartz ($V_q = 2\,000$ V, $\Delta n = 15.10^{-6}$).

Dans ce dernier cas cependant nous pouvions espérer une divergence plus grande entre les deux théories car :

— d'une part, la valeur atteinte par la variable ξ [$\xi = 0{,}705$] laisse prévoir une courbure notable des rayons lumineux ([4]);

— d'autre part, la théorie de Nagendra Nath semble atteindre ses limites si l'on en croit les conditions de validité fixées par ([8]) et ([9]) :

$$(7) \qquad D = \frac{\pi z \lambda}{n_0 l^2} \ll 1; \qquad \frac{1}{2} D a \ll 1; \qquad \frac{1}{3} D a^2 \ll 1.$$

Nous avons

$$D = 0{,}028; \qquad \frac{1}{2} D a = 0{,}124; \qquad \frac{1}{3} D a^2 = 0{,}71.$$

Comment interpréter ceci ? Nous ne pensons pas que la précision de notre procédé de calcul soit ici en cause. Des essais à pas variable (10, 45 ou 90 rayons) montrent que notre définition est suffisante. Mieux même, notre procédé appliqué à une marche de rayons en ligne droite

(hypothèse de Nagendra Nath) nous redonne des valeurs très voisines de $J_p^2(a)$ obtenu pour des ondes complètes. Nous avons pu vérifier qu'il se produit numériquement une compensation entre les différents termes qui entrent dans les intégrales A_p, B_p (pour nos applications actuelles).

En conclusion, il ne faut pas compter sur la courbure des rayons lumineux pour interpréter les écarts entre la théorie de Nagendra Nath et l'expérience aux excitations élevées du quartz. Il est plus vraisemblable qu'interviennent les ondes stationnaires résiduelles (dues aux imperfections de l'absorbant supérieur), un écrétage de l'onde ultrasonore (l'amplitude de variation de pression semble voisine de l'atmosphère) ou encore la diffraction au sein du liquide.

Par contre, aux fréquences ultrasonores plus élevées, les valeurs de ξ augmentent beaucoup (même pour Δn modéré) et l'on devrait pouvoir alors trouver entre l'expérience et la théorie de Nagendra Nath une différence interprétable dans nos hypothèses.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) N. SÉGARD, J. POULIQUEN et A. DEFEBVRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 127.
(2) N. SÉGARD, J. POULIQUEN et A. DEFEBVRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1184.
(3) La signification de toutes les notations employées ici a été donnée dans ces deux Notes.
(4) R. LUCAS et P. BIQUARD, *J. Phys. Rad.*, octobre 1932, p. 464-477.
(5) L. POTIN, *Formules et Tables numériques*, Gauthier-Villars, Paris, 1925, p. 705.
(6) P. BACCHUS, Publication du Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille.
(7) N. SÉGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4866.
(8) EXTERMANN et WANNIER, *Helv. Phys. Acta*, 9, 1936, p. 520.
(9) S. M. RYTOV, *Act. scient. et industr.*, n° 613, Paris, 1938.

(*Faculté libre des Sciences de Lille et Institut Supérieur d'Électronique du Nord.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption optique des sels fondus.* Note (*) de MM. **Yves Doucet**, **Robert Bailleux** et **André Lacroix**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude, à l'aide d'une technique expérimentale nouvelle, de l'absorption spectrophotométrique ultraviolette, de quelques nitrates et halogénures autour de leur point de fusion. Mise en évidence du déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, quand la température croît, et de la brusque discontinuité de l'énergie d'absorption au moment de la fusion des sels.

L'étude de l'absorption, entre 2 000 et 4 000 Å, des sels suivants : nitrates de sodium, de potassium, de lithium et de thalium, iodure de lithium et chlorure de zinc, a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur, à compensation électrique et à monochromateur double, soustractif, autocollimateur. Nous avons modifié la partie optique de la voie-mesure, sans changer l'étendue du faisceau, pour placer le sel fondu à l'extérieur de l'appareil. La cellule contenant le sel est constituée par une cuve parallélépipédique en quartz suprasil, isolée thermiquement par un bloc d'abestolithe. L'épaisseur maximale de sel fondu, traversée par le faisceau optique, est 2 mm. On peut la ramener à 0,25 mm en introduisant dans la cuve des cales de quartz d'épaisseur connue.

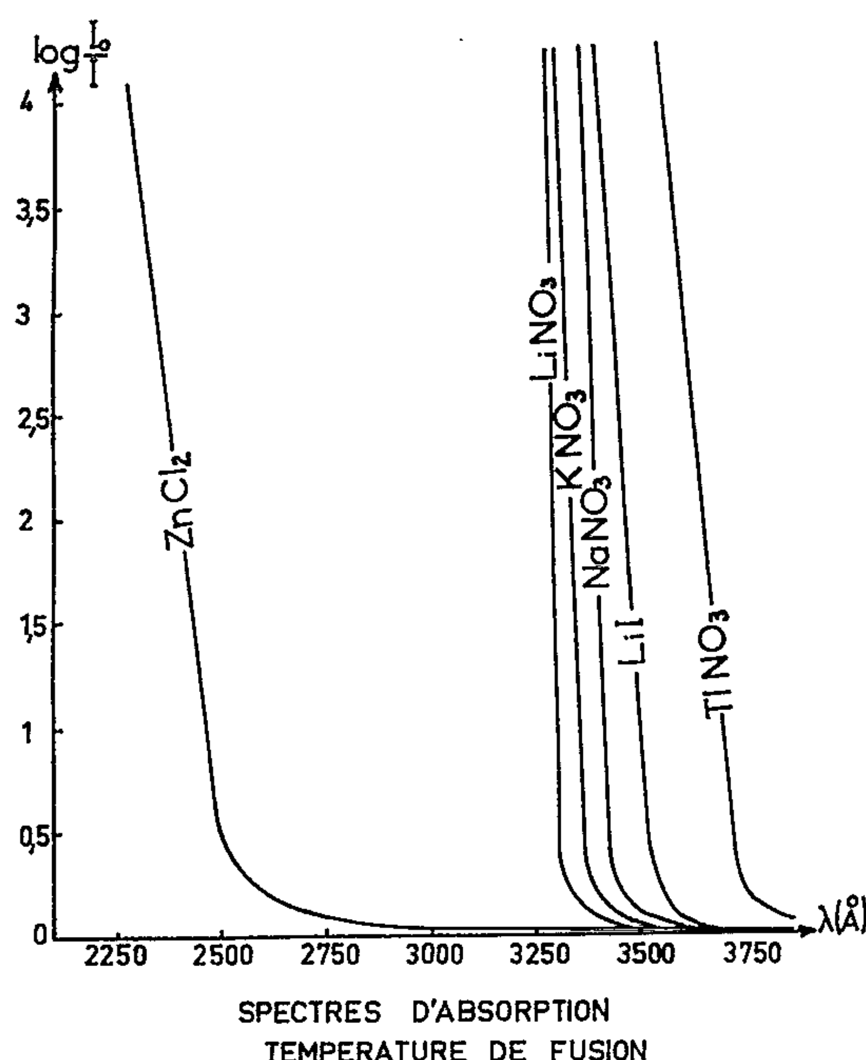


Fig. 1.

Les sels sont préalablement fondus dans un four électrique thermostaté. Du fait de leur grande conductibilité à l'état liquide, ils sont maintenus en fusion dans la cuve de mesure par effet Joule, à l'aide d'un courant B. F. amené par deux électrodes planes de platine, plongeant dans le bain. Après

une série d'essais, afin d'éviter une électrolyse du sel, nous avons utilisé un courant de fréquence de 8 000 Hz, d'une puissance de 30 W environ. Par variation de la tension entre les électrodes, on agit sur la température du sel qui est contrôlée par un thermocouple chromel-alumel de 1 mm de

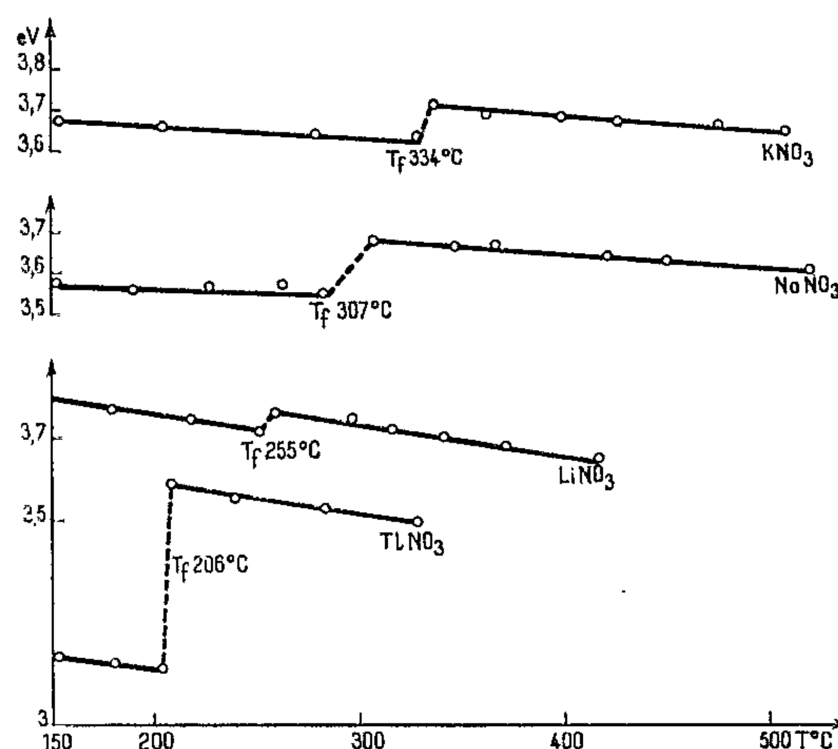


Fig. 2.

diamètre, plongeant dans la cuve (mesures par la méthode potentiométrique d'opposition).

Les sels les plus purs du commerce sont à nouveau cristallisés après filtration de la solution sur verre fritté. Un séchage prolongé, à une température voisine de la fusion, enlève toute trace d'eau.

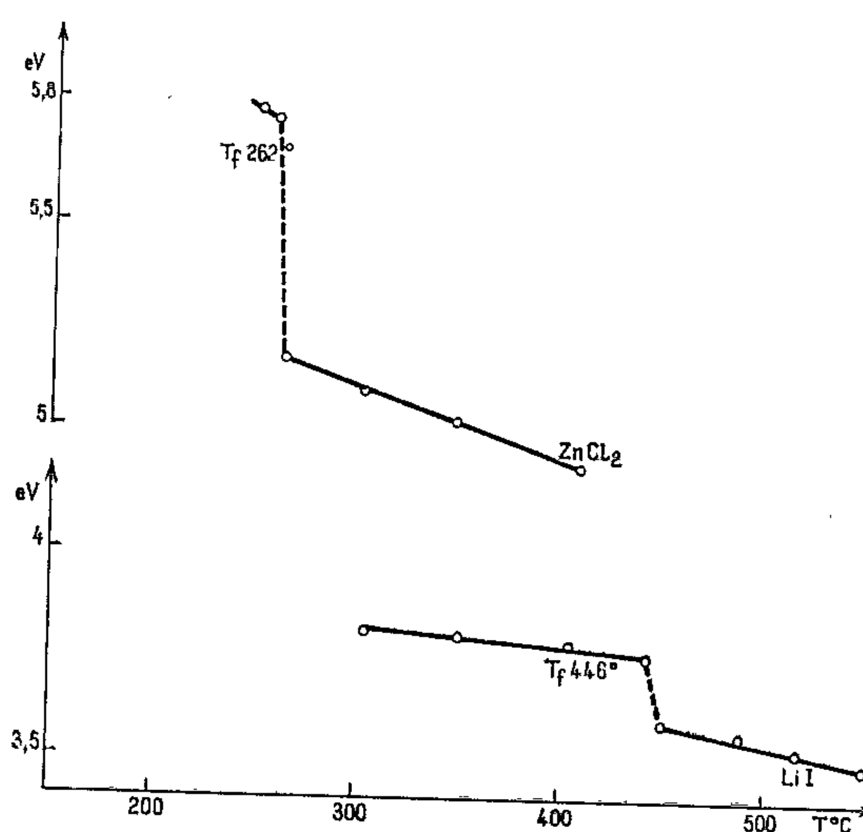


Fig. 3.

Les courbes d'absorption obtenues (*fig.* 1), sont pratiquement verticales et les maximums inaccessibles, même avec des cuves de 0,25 mm. Ce résultat confirme ceux de Sakai [1] et de Greenberg-Sundheim [2].

Notre dispositif nous permet d'opérer aussi sur le solide, et de mesurer sa température. Ceci nous a permis de suivre le déplacement du seuil de la courbe avec la température. En ordonnées (*fig.* 2 et 3), sont portés les quantums $h\nu$, calculés non pas pour une densité nulle (seuil), mais pour une même valeur constante, mesurable avec précision. En abscisses, les températures. On constate, dans tous les cas, une diminution de l'énergie d'absorption, avec une augmentation de température. La pente dE/dT est négative pour la phase solide et souvent plus grande pour la phase liquide. Il y a donc une variation très nette des paramètres de réseau qui conditionnent la transition électronique, soit au voisinage anion-cation [théorie de M. Smith et Symons (3)], soit à l'intérieur de l'ion nitrate [théorie de G. P. Smith et Boston (4)].

D'autre part, au moment de la fusion, une brusque discontinuité se présente, soit dans un sens, soit dans le sens opposé. Pour les nitrates alcalins et surtout pour le nitrate de thalium, il y a une augmentation de l'énergie d'absorption. Les quantums par molécule sont de 0,03 eV pour $LiNO_3$; 0,08 pour KNO_3; 0,15 pour $NaNO_3$ et 0,25 pour $TlNO_3$. Traduites en calories par mole ces valeurs sont : 693, 1848, 3 465 et 5 775. On voit que, sauf pour $LiNO_3$, elles sont de l'ordre de grandeur de la chaleur de fusion.

Pour les halogénures LiI et $ZnCl_2$, c'est une diminution qui s'observe : 0,16 et 0,21 eV, soit 3 700 (chaleur de fusion : 3 500) et 4 850 cal/mole. Le sens de cette variation peut s'expliquer par une diminution des forces d'interaction due à un désordre ionique plus grand dans le liquide que dans le cristal.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) K. Sakai, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1131.
(2) J. Greenberg et B. R. Sundheim, *Rev. Sc. Inst.*, 27, 1956, p. 703.
(3) M. Smith et M. C. R. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 346.
(4) G. P. Smith et C. R. Boston, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1396.

(Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces de production du béryllium 7 dans l'aluminium, le vanadium, le tantale et l'or par des protons de 155 et 550 MeV.* Note (*) de Mmes **Marguerite Ligonnière**, **Brigitte Vassent** et M. **René Bernas**, présentée par M. Francis Perrin.

La section efficace de production de ^{7}Be par des protons dans l'aluminium, le vanadium, le tantale et l'or a été mesurée à 155 MeV et celle de l'or à 550 MeV également. Les méthodes de séparation chimique employées sont décrites brièvement. Les valeurs obtenues sont respectivement : 1,0, 0,23, 0,042, 0,033 et 0,35 mbarn.

Dans le cadre d'une étude sur la formation de noyaux légers, en particulier ^{6}Li, ^{7}Li et ^{7}Be au cours de l'irradiation de cibles de Z variables par des protons de différentes énergies [1] nous avons été amenés à déterminer la section efficace de formation du ^{7}Be et pour cela, à étudier la séparation et la purification du béryllium formé dans l'aluminium, le vanadium, le tantale et l'or.

Cibles. — Elles étaient formées d'un empilement de plusieurs feuilles de haute pureté ($e = 4/100$ à $1/10$ de millimètre) de l'élément étudié, entourées de feuilles de garde du même élément. Elles ont été irradiées au synchrocyclotron d'Orsay par des protons de 155 MeV pendant 1 h et au C. E. R. N. à 550 MeV pendant 2 h.

Le monitorage du flux a été basé sur la quantité de ^{22}Na, formé dans des feuilles d'aluminium ($e = 2/100$ ou $3/100$ de millimètre) placées en avant et en arrière du paquet-cible par rapport au sens du faisceau, et protégées elles aussi par des feuilles de garde. Les mesures étaient effectuées 8 à 10 jours après l'irradiation sur le γ de 1,28 MeV du ^{22}Na.

Toutes les mesures d'activité ont été effectuées à l'aide d'un sélecteur multicanaux et d'une sonde à scintillations avec préamplificateur transistorisé incorporé. Elles ont été faites par comparaison avec des sources étalonnées de ^{22}Na et de ^{7}Be, exactement dans les mêmes conditions géométriques et avec des activités du même ordre. L'activité du ^{7}Be est déterminée par son pic γ de 480 keV, très spécifique du ^{7}Be après les purifications chimiques.

Séparation et purification du béryllium des différentes cibles. — Pour pouvoir vérifier le rendement pondéral de la séparation, du béryllium naturel est ajouté comme entraîneur, en quantité connue (environ 5 mg) dès le début du cycle de séparation. Ce rendement varie de 65 à 90 % environ selon l'élément étudié.

a. Cible d'aluminium. — Après attaque par l'acide chlorhydrique concentré, l'aluminium est éliminé sous forme de chlorure, $AlCl_3$, insoluble en milieu HCl concentré en présence d'éther éthylique. On élimine ensuite le sodium formé à l'irradiation par chromatographie sur une petite

colonne de résine cationique Dowex 50. Pour cela, la solution neutre est passée sur la résine. Sodium et béryllium sont fixés. On élimine ensuite en premier le sodium par HCl 0,5 M (environ 50 cm³), puis le béryllium par HCl M. Cette dernière fraction contenant tout le ^{7}Be est récupérée pour les mesures d'activité.

b. Cibles de vanadium, de tantale et d'or. — Pour ces cibles de Z élevé, le nombre d'éléments radioactifs formés est très important; aussi la purification du béryllium devient plus longue et difficile [(2), (3)]. Les étapes principales de la séparation sont les mêmes dans ces différents cas, c'est-à-dire après avoir éliminé par la méthode appropriée la masse de l'élément-cible (vanadium, tantale ou or) sans entraîner de béryllium, une suite d'opérations chimiques telles que chromatographie, coprécipitation avec entraîneur, etc. permet d'éliminer progressivement les autres éléments formés lors de l'irradiation.

On termine toujours par une extraction spécifique de l'acétylacétonate de béryllium par le benzène en présence d'EDTA à un pH bien déterminé.

S'il est nécessaire, certaines étapes sont répétées. Par exemple, dans le cas du tantale, la production d'un hafnium 175 de 70 jours de période avec un rayonnement γ de 343 keV très important par rapport au ^{7}Be formé et très difficile à éliminer, nécessite des séparations répétées et plusieurs extractions de l'acétylacétonate.

Finalement la fraction béryllium séparée est pesée sous forme d'oxyde pour déterminer le rendement chimique et transvasée dans un porte-source en plexiglas pour la mesure de l'activité comme il a été dit plus haut.

Résultats. — Les valeurs données dans le tableau ci-dessous sont les moyennes de plusieurs mesures, trois au minimum, obtenues à partir de séparations et d'irradiations différentes.

La précision des résultats, en moyenne $\pm$ 20 %, tient compte des erreurs évaluées sur les comptages, sur la valeur des étalons, du rendement chimique, ainsi que de légers défauts d'alignement qui auraient pu se produire dans l'empilement des feuilles de cibles et de moniteurs. Dans tous les cas l'écart expérimental maximal entre les différentes valeurs trouvées pour une section efficace donnée est nettement inférieur à l'erreur calculée :

	Énergie des protons (mbarns).	
Cibles.	155 MeV.	550 MeV.
Aluminium	1 $\pm$ 0,2	–
Vanadium	0,23 $\pm$ 0,040	–
Tantale	0,042 $\pm$ 0,008	–
Or	0,033 $\pm$ 0,008	0,35 $\pm$ 0,05

Les valeurs retenues pour les calculs sont :

$\sigma\,^{22}Na$ à 155 MeV .... 20 mbarns
» à 550 MeV .... 19,2 »

Périodes :

^{22}Na	2,6 ans
^{7}Be	53,6 jours

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(¹) R. KLAPISCH, F. RAMEAU, M. EPHERRE et E. GRADSZTAJN, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 839.

(²) J. D. BUCHANAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 1958, p. 140-142.

(³) L. MARQUEZ et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 953.

(*Laboratoire de Physique nucléaire*,
B. P. n° 1, *Orsay, Seine-et-Oise*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'étude de la transpassivité du chrome dans les solutions sulfuriques.* Note (*) de MM. **Marcel-Louis Boyer**, **Michel Keddam** et **Philippe Morel**, transmise par M. Jean Wyart.

A l'aide d'un potentiostat muni d'un dispositif de coupure de courant on mesure directement la chute de tension anodique d'origine ohmique. Dans le cas du chrome, la présence de cette tension modifie sensiblement les courbes de polarisation et les valeurs d'énergie d'activation.

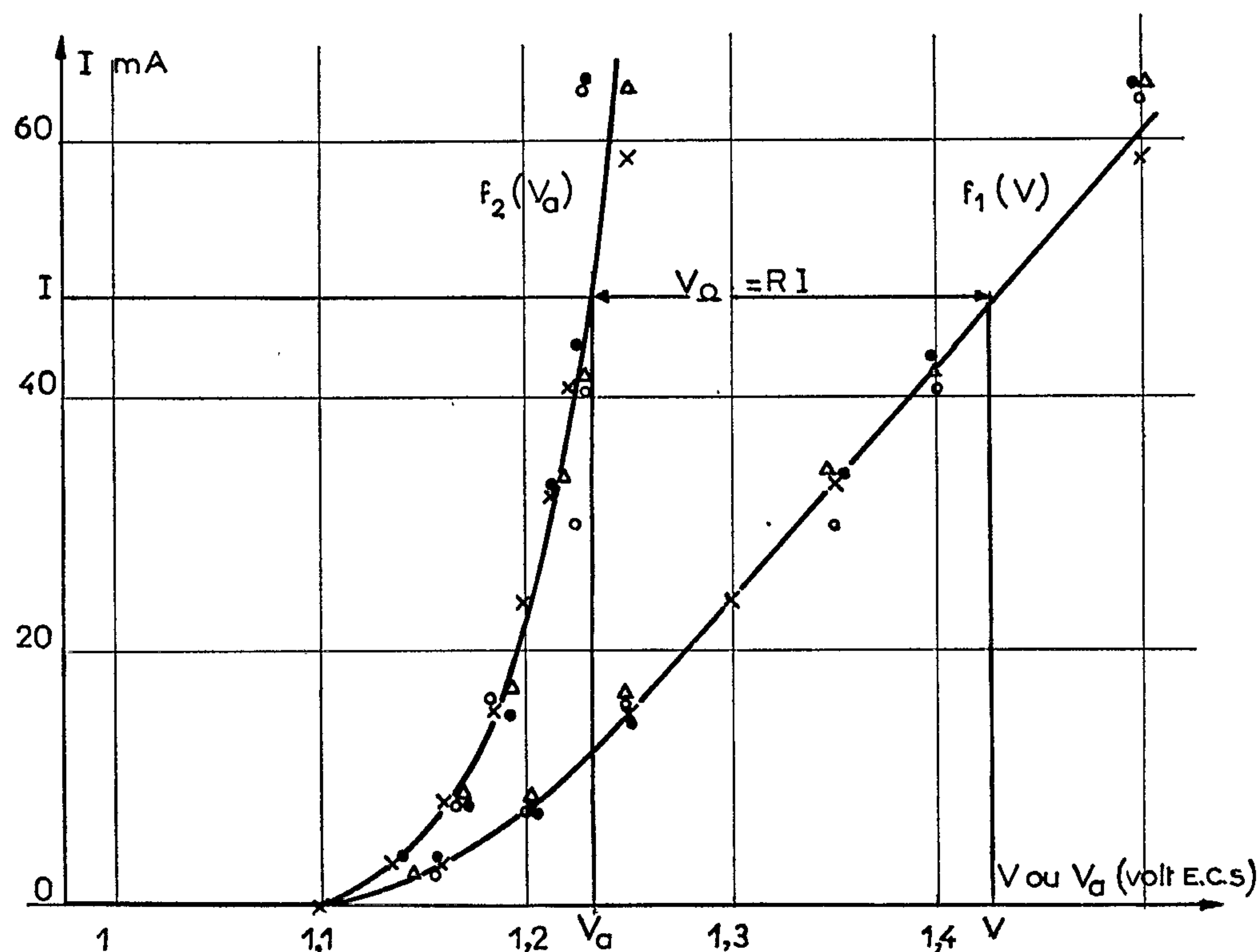
Certains auteurs [(1), (2)] trouvent au début de la transpassivité une droite de Tafel. La pente de cette droite correspond à la valence 3 et non à la valence 6, aboutissant à la formation de chromate que signalent les mêmes auteurs. La présence d'une polarisation de concentration augmentant avec la densité de courant pourrait expliquer l'écart à la droite théorique. En effet, des mesures d'énergie d'activation en transpassivité donnent des valeurs faibles (5 kcal/mole). De telles valeurs sont généralement attribuées à un mécanisme de diffusion (3). Toutefois, des relevés de courbes courant-tension effectués à l'aide d'une électrode à disque tournant, montrent que la diffusion convective n'a pas une influence sensible, même pour des densités de courant dépassant de beaucoup les 10 mA/cm² auxquels se limitent la plupart des auteurs [(1), (2)].

En fait, la tension globale V de l'anode, mesurée avec une électrode de référence contient un terme de chute ohmique V_{Ω}. De nombreuses dispositions de cellules ont déjà été proposées pour atténuer l'importance de ce terme, mais aucune ne permet de l'éliminer totalement. Aussi avons-nous cherché à mesurer directement cette chute ohmique. Un procédé consiste à mesurer avec un oscillographe cathodique la décroissance du potentiel avec le temps lors d'une coupure brusque du circuit. Si la coupure se fait en un temps suffisamment court, seule la chute ohmique s'annule avec le courant (4). Pour atteindre ce résultat, nous avons utilisé un dispositif de mesure dont l'élément essentiel est un potentiostat électronique à large bande passante. L'étage de sortie du potentiostat comporte une triode de puissance adaptée à un montage de mesure d'impédance et à un système de coupure de courant d'électrolyse (5). Le dispositif permet d'effectuer une coupure unique ou, au contraire, des coupures périodiques dans des conditions potentiostatiques parfaitement reproductibles. Suivant l'allure de la courbe courant-tension et la fréquence à laquelle on désire effectuer les coupures on utilise, soit un relais rapide à mercure, soit un ensemble de diodes à très faible temps de recouvrement.

Ce dispositif de coupure permet en plus de la mesure de la chute ohmique une étude cinétique de la tension de l'électrode. Ainsi, au cours d'une série de coupures, on observe successivement l'évolution de la tension

anodique après la coupure de courant (1re demi-période) et le rétablissement de ce même courant après la remise en circuit du potentiostat (2e demi-période).

Dans le cas du chrome, après une coupure, le courant reprend très rapidement sa valeur stationnaire. Ainsi, lorsque la fréquence de coupure augmente de 1 à 200 Hz, le courant à la fin de la 2e demi-période reste encore très proche du courant obtenu en l'absence de coupure. Sur la figure nous avons porté pour chaque valeur du courant la tension globale V



Courbes courant-tension expérimentale $I = f_1(V)$ et corrigée $I = f_2(V_a)$ pour les fréquences de coupure 1 Hz (×), 20 Hz (○), 60 Hz (△) et 200 Hz (●).

[courbe $f_1(V)$] et cette même tension corrigée du terme ohmique V_Ω [courbe $f_2(V_a)$] pour les fréquences de coupure : 1, 20, 60 et 200 Hz. Les tensions sont rapportées à celle de l'électrode au calomel immergée dans une solution saturée de KCl (E. C. S.). L'anode de surface utile 0,125 cm^2 est la section droite d'un cylindre. Le chrome d'origine Kuhlmann est obtenu par aluminothermie.

Les valeurs de la tension corrigée V_a ne conduisent pas rigoureusement à une droite de Tafel. La tangente à la courbe $\text{Log } I = f(V_a)$ est toujours plus inclinée que la droite de Tafel correspondant à la valence 6. Le mécanisme réel de la dissolution du chrome serait plus complexe. D'ailleurs, la variation de l'impédance en fonction de la fréquence révèle un caractère inductif en basse fréquence. Un comportement analogue

d'une anode en cours de polissage électrolytique a été rattaché à un mécanisme comprenant plusieurs étapes [6].

Dans tout le domaine de transpassivité nous avons constaté que le quotient V_Ω/I reste indépendant du courant I avec une bonne précision et que sa valeur R dépend essentiellement de la résistivité ρ de l'électrolyte pour une disposition de cellule donnée. A titre d'exemple, le tableau I rassemble pour la fréquence de coupure de 1 Hz, les valeurs de V_Ω et de R en fonction de I. Quand on modifie la concentration de la solution en H_2SO_4, R reste proportionnel à ρ comme le montre le tableau II.

TABLEAU I.

I (mA)	3.	8.	15,4.	32,5.	40.	58.
V (mV)	1150	1200	1250	1350	1400	1500
V_Ω (mV)	12	35	70	140	180	250
$\frac{V_\Omega}{I}$ (Ω)	4	4,37	4,45	4,33	4,5	4,32

TABLEAU II.

Concentration.	$\frac{N}{2}$.	2N.	6N.
R (Ω)	13	4,3	2,3
ρ (Ω/cm)	12	3,9	2,2
$\frac{R}{\rho}$ (cm⁻¹)	1,08	1,1	1,05

On peut donc écrire

$$V = V_a + RI \qquad (1)$$

et relier les pentes des courbes $f_1(V)$ et $f_2(V_a)$ de la figure pour un même état de polarisation correspondant au courant I. En dérivant les deux fonctions par rapport à V_a, on a $f'_2 = f'_1(dV/dV_a)$ et en tenant compte de (1) on trouve

$$\frac{1}{f'_1} = R + \frac{1}{f'_2}.$$

Ce résultat est très général puisque dans le cas où f'_2 croît très vite, l'influence du terme ohmique est importante même aux faibles densités de courant. De toute façon, la pente de la courbe expérimentale $I = f_1(V)$ est toujours inférieure à celle de la courbe réelle $I = f_2(V_a)$ et ne peut dépasser la valeur 1/R.

Si l'on ne tient pas compte de la chute ohmique, l'énergie d'activation apparente $E_V = -[d\,\mathrm{Log}\,I/d\,(I/T)]_V$ est trop faible. En effet, un calcul analogue au précédent donne

$$E_V = E_{V_a} - \frac{RT^2}{I} f'_2 \frac{d(RI)}{dT},$$

où E_{V_a} désigne l'énergie d'activation vraie. Dans le cas du chrome nos mesures ont montré que RI croît avec la température. Et l'on a bien $E_V < E_{V_a}$. L'accroissement de RI est tel que les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont proches de celles citées dans la littérature pour la conductibilité de l'électrolyte (7).

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) Y. M. Kolotyrkin, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 664.
(2) Th. Heumann et H. S. Panesar, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 629.
(3) K. Smrcek, I. Sekerka, J. Prusek, E. Beranek et J. Vorlicek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 452.
(4) I. Epelboin, Ph. Brouillet et M. Froment, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 25; Mlle C. Joly, J. P. Barret et I. Epelboin, *Rev. gén. Électr.*, 1960, p. 475.
(5) M. L. Boyer, *Thèse*, Paris, 1963.
(6) D. Schuhmann, *Thèse*, Paris, 1964.
(7) Holingshead et Gordon, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 423.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Spectre infrarouge du n-propanol et du n-butanol chimisorbés sur alumine γ.* Note (*) de M. **Vincent Corso**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le spectre infrarouge des *n*-propanol et *n*-butanol chimisorbés à 250°C sur alumine γ présente dans la région 1600-1300 cm⁻¹ les bandes caractéristiques du groupement carboxylate. Les espèces de surface formées semblent donc être respectivement un propanoate et un butanoate d'aluminium.

L'étude des réactions de surface par la spectrographie infrarouge permet dans de nombreux cas de mettre en évidence la structure des espèces de surface formées. La chimisorption des alcools sur alumine γ a déjà fait l'objet de quelques travaux se limitant au méthanol et à l'éthanol [(1), (2), (3)]. Greenler (2) notamment a réussi à mettre en évidence dans un certain domaine de température des espèces de surface présentant les deux bandes caractéristiques du groupement carboxylate. Nous avons recherché si le *n*-propanol et le *n*-butanol donnaient lieu au même phénomène en étudiant leurs spectres à l'état adsorbé dans la région de 1600 à 1300 cm^{-1}.

On a utilisé pour ce travail un spectrographe Perkin Elmer 12 C dont le prisme a été remplacé par un réseau échelette Bausch et Lomb de 150 traits/mm couvrant dans le premier ordre la région spectrale qui nous intéressait, ceci afin de garder une résolution acceptable avec les grandes largeurs de fente nécessaires pour compenser l'absorption propre de l'alumine. L'étalonnage des spectres est fait à partir des bandes de l'eau suivant les tables de l' I.U.P.A.C. (4).

L'alumine γ, fournie par Buehler, dont les grains ont une dimension moyenne de 0,1 μ possède une surface spécifique de 96 m^2/g déterminée par la méthode B. E. T. Les alcools de provenance Merck sont distillés sur magnésium et sous courant d'azote R; ils sont recueillis directement dans le récipient qui est placé sur l'appareillage. La cuve utilisée est du modèle décrit par Greenler (2).

Les échantillons sont préparés en projetant une suspension aqueuse d'alumine γ sur une plaquette de fluorine. Après séchage à l'étuve, l'échantillon est introduit dans la cuve, puis dégazé 2 h à 200°C sous un vide meilleur que 10^{-4} mm de mercure. On enregistre alors un spectre de référence, puis la vapeur d'alcool est admise pendant le temps désiré sous une température déterminée. Après refroidissement, on évacue la cuve et le spectre est enregistré.

La figure 1 *a* représente le spectre à vide de l'échantillon après dégazage; la figure 1 *b*, le spectre obtenu après un contact de 40 mn à 250°C sous une pression de 22 mm de mercure de *n*-propanol. Ce spectre présente une bande large à 1570 cm^{-1} et deux bandes moins intenses à 1475 et 1450 cm^{-1}.

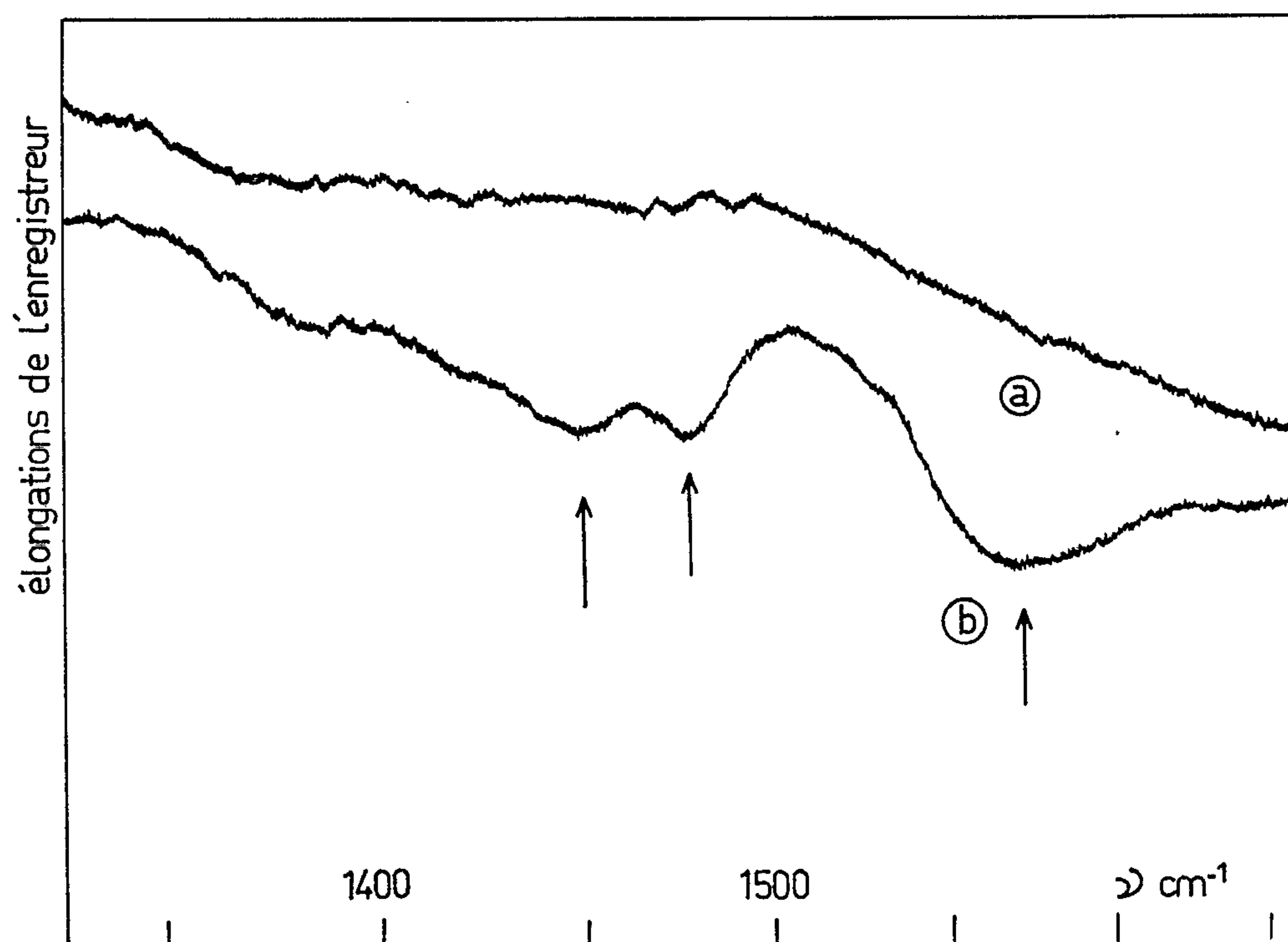


Fig. 1. — Absorption du *n*-propanol sur $Al_2O_3\ \gamma$.

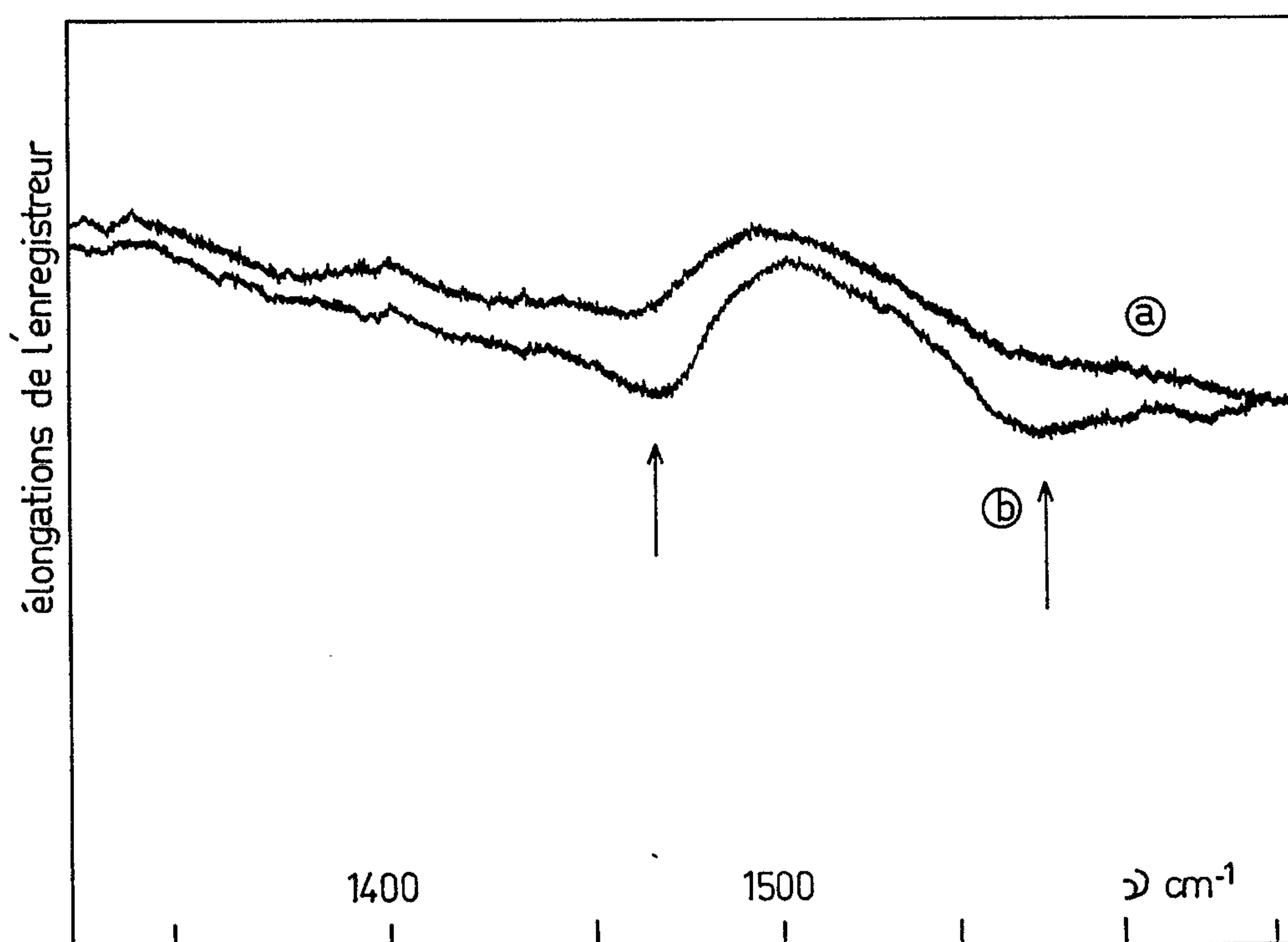


Fig. 2. — Absorption du *n*-butanol sur $Al^2O_3\ \gamma$.

La figure 2 *a* représente le spectre à vide après dégazage de l'échantillon; la figure 2 *b*, le spectre obtenu après un contact de 20 mn à 250°C sous une pression de 5 mm de mercure de *n*-butanol. Ce spectre présente une bande à 1570 cm^{-1} comme le précédent et une bande à 1470 cm^{-1}. Ces bandes sont moins intenses que celles observées avec le *n*-propanol.

Les sels ionisés des acides carboxyliques présentent deux bandes d'absorption infrarouge dues aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupement COO^-, respectivement entre 1400 et 1300 cm^{-1}, et entre 1610 et 1550 cm^{-1} (5). De ces deux bandes, la seconde est bien caractéristique, ainsi que l'ont souligné les travaux de Lecomte, Duval et Douville [(6), (7), (8)], et ceux plus récents de Chapman (9) et Lakshmanan (10). Quant à la première, elle se trouve dans une région spectrale encombrée par les bandes du squelette hydrocarboné, et son intensité plus faible rend sa position moins caractéristique.

Nous avons donc de fortes présomptions de penser que les bandes observées, surtout en ce qui concerne celle à 1570 cm^{-1} commune aux deux spectres, correspondent aux vibrations de valence du groupement carboxylate. Les espèces de surface formées seraient respectivement un propanoate et un butanoate d'aluminium, ce qui implique une oxydation des alcools, peut-être due à des traces d'oxygène préadsorbé que le traitement de dégazage n'a pas réussi à éliminer.

(*) Séance du 3 août 1964.

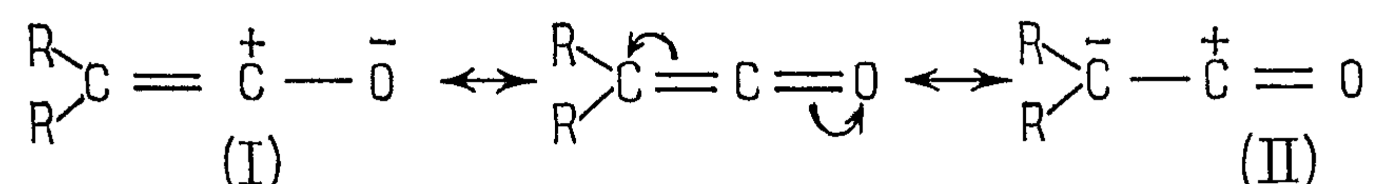
(1) A. BABUSHKIN et A. V. UVAROV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 110, 1956, p. 581.
(2) R. G. GREENLER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2094.
(3) A. V. UVAROV, *Zh. Fiz. Khim.*, 37, 1963, p. 1186.
(4) I.U.P.A.C., *Tables of Wavenumbers*, Butterworths, Londres, 1961.
(5) L. J. BELLAMY, *The infrared Spectra of complex molecules*, Methuen and Co Ltd, Londres, 1958.
(6) C. DUVAL, J. LECOMTE et F. DOUVILLE, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 5.
(7) F. DOUVILLE, C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1942, p. 548.
(8) C. DUVAL, J. LECOMTE et F. DOUVILLE, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 953.
(9) D. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 784.
(10) B. R. LAKSHMANAN, *J. Ind. Inst. Sc.*, 38 A, 1956, p. 217.

(Laboratoire d'Infrarouge-Chimie physique de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

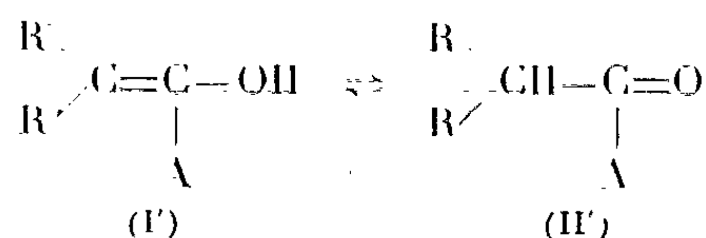
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des magnésiens vinyliques sur les cétènes*, Note (*) de M. **Jean-Claude Combret**, transmise par M. Marcel Delépine.

La condensation du cétène et du diphényl-cétène avec les magnésiens vinyliques a conduit aux cétones éthyléniques α; le rendement croît avec la stabilité du cétène utilisé.

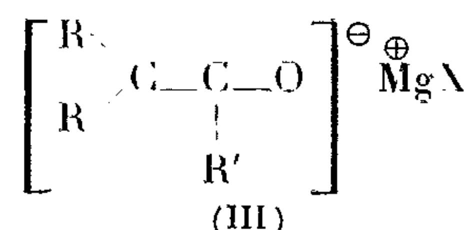
Les cétènes peuvent réagir sous leurs formes limites (I) et (II).



L'addition des réactifs nucléophiles AH conduit respectivement aux isomères (I′) et (II′) qui sont desmotropes :

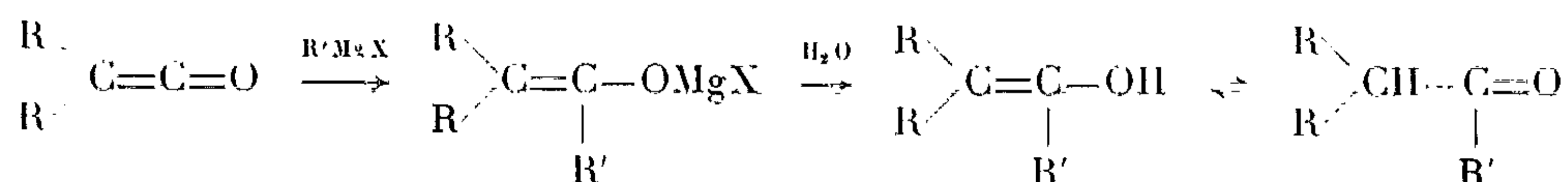


De la même façon, ils fixent les organomagnésiens R′MgX, pour donner des ions énolates



dont l'hydrolyse ne peut renseigner sur le mécanisme de cette addition. Elle conduit en effet à un énol si celui-ci est stabilisé par résonance (III, R=R′=Ph) [1]. Par contre, l'action d'un chlorure d'acide PhCOCl, avant hydrolyse, permet d'isoler le benzoate de l'énol et non la dicétone β [2].

Dans le cas général les organomagnésiens engendrent ainsi des cétones [[3], [4]] :



Nous avons étendu cette condensation aux magnésiens insaturés : acétyléniques et principalement vinyliques. Elle nous a conduit aux cétones α insaturées attendues.

Ces magnésiens réagissent bien, même à — 60°C. Les rendements ne semblent pas influencés ni par la vitesse, ni par l'ordre d'addition des

réactifs. Cependant dans le cas du cétène ($CH_2=C=O$), sensible à la polymérisation, l'addition inverse et rapide du Grignard paraît préférable.

Les cétones du tableau I ont été ainsi obtenues.

TABLEAU I.

Cétones $R'-CO-CH_3$.

N°	R' du magnésien.	Cétone.	$C_xH_yO_z$.	n_D^t.	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).	DNPH F (°C).
1...	$CH_3-CH=CH-$	$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$	C_5H_8O	$1,4341/_{21}$	$122/_{760}$	30-40	157
2...	$CH_2=C(CH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)-CO-CH_3$	C_5H_8O	$1,4282/_{21}$	$99/_{760}$	20	187
3...	$(CH_3)_2C=CH-$	$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	$C_6H_{10}O$	$1,4442/_{21}$	$129/_{760}$	30-40	201
4...	$Ph-C(CH_3)=CH-$	$Ph-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$	$C_{11}H_{12}O$	$1,5573/_{19}$	$88/_{0,5}$	40	186
5...	$Ph_2C=CH-$	$Ph_2C=CH-CO-CH_3$	$C_{16}H_{14}O$	$1,6035/_{23}$	$188/_{12}$	45	-
6...	$Ph-C\equiv C-$	$Ph-C\equiv CH-CO-CH_3$	$C_{10}H_8O$	$1,5729/_{23}$	$130\text{-}134/_{22}$	25	-

Le diphényl-cétène a été opposé aux mêmes magnésiens et à d'autres, porteurs d'une fonction (tableau II, essais n°s 5 et 6). Il a conduit aux cétones correspondantes.

TABLEAU II.

Cétones $Ph_2CH-CO-R'$.

N°	R'	Cétone.	$C_xH_yO_z$.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%).	DNPH (F °C).
1...	$CH_3-CH=CH-$	$CH_3-CH=CH-COCHPh_2$	$C_{17}H_{16}O$	$143/_{0,1}$	-	65	143
2...	$(CH_3)_2C=CH-$	$(CH_3)_2C=CH-CO-CHPh_2$	$C_{18}H_{18}O$	-	75-76	60	148
3...	$Ph-C\equiv C-$	$Ph-C\equiv C-CO-CHPh_2$	$C_{22}H_{16}O$	-	96-98	40	236-238
5...	$CH_3-CH_2-O-CH_2-$	$C_2H_5-O-CH_2-CO-CHPh_2$	$C_{17}H_{18}O_2$	$145/_{0,05}$	-	50	Huile
6...	$Cl(CH)_2O-CH_2-$	$Cl(CH_2)_2OCH_2CO-CHPh_2$	$C_{17}H_{17}O_2Cl$	$150/_{0,05}$	-	30-40	-

Les rendements croissent avec la stabilité du cétène utilisé; cette observation a été faite également avec les diméthyl-, méthylphényl- et éthylphénylcétènes (essais en cours).

Nous poursuivons aussi nos recherches dans l'action des organomagnésiens sur les dimères de cétènes.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) H. STAUDINGER, *Ann. Chem.*, 356, 1907, p. 122.

(2) H. GILMAN et HECKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1010; H. GILMAN et SCHULZE, *Rec. Trav. Chim.*, 47, 1928, p. 752.

(3) C. D. HURD, A. D. SWEET et C. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 335.

(4) B. N. DASHKEVICH, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 8, 1938, p. 779 et 18, 1948, p. 205; d'après *Chem. Abstr.*, 33, 1939, p. 1293 et 42, 1948, p. 7244.

(Laboratoire de Synthèse organique de la Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du diéthoxyacétate d'éthyle avec l'acétonitrile : diéthoxy-4.4 céto-3 butyronitrile.* Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Robert Bloch**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs, après avoir mis au point une méthode de préparation du diéthoxyacétate d'éthyle à partir de l'acide glyoxylique cristallisé, ont obtenu, en le condensant avec l'acétonitrile, le diéthoxy-4.4 céto-3 butyronitrile dont ils ont étudié les principales caractéristiques physiques et le comportement vis-à-vis de certains réactifs chimiques. Leurs essais de préparation, à partir de ce nitrile, du bis (diéthoxyacétyl)-1.2 dicyano-1.2 éthylène (analogue au tétracyanéthylène) sont restés sans résultat.

Dans le cadre de nos recherches sur les condensations de Claisen, effectuées en prenant comme point de départ le diéthoxyacétate d'éthyle, nous avons été amenés à étudier son comportement vis-à-vis de l'acétonitrile. Cette étude nous a permis d'isoler le diéthoxy-4.4 céto-3 butyronitrile de formule $(C_2H_5O)_2CH-CO-CH_2-CN$. Ce composé est intéressant en raison de la mobilité des atomes d'hydrogène du groupement CH_2 qui peuvent donner facilement lieu à des réactions de substitution et de condensation.

1. Préparation du diéthoxyacétate d'éthyle. — La littérature indique deux modes de préparation, l'un à partir de l'acide dichloracétique [1], l'autre à partir de l'acide glyoxylique en solution aqueuse [2]. C'est ce deuxième procédé que nous avions tout d'abord mis en œuvre, mais les rendements obtenus étaient, contrairement à notre attente, très faibles et variables (5 à 20 %). Nous avons modifié avantageusement la méthode en utilisant comme matière première l'acide glyoxylique cristallisé avec une molécule d'eau, qu'il suffit de traiter par de l'alcool chlorhydrique à l'ébullition. Après une étude systématique des conditions opératoires (en particulier de la teneur de l'alcool en gaz chlorhydrique) et en recyclant les produits secondaires formés (hémiacétal et glyoxylate d'éthyle), nous avons mis au point une technique de préparation qui donne des rendements en ester diéthoxyacétique compris entre 70 et 75 %.

2. Préparation du diéthoxy-4.4 céto-3 butyronitrile (diéthoxyacétyl-acétonitrile). — Nos essais de condensation du diéthoxyacétate d'éthyle avec l'acétonitrile ont été effectués en présence d'éthoxyde de sodium en suspension dans le toluène anhydre. Avant acidification les solutions toluéniques laissent déposer un solide blanc qui, recristallisé dans le toluène, fond à 186°. Sa masse moléculaire et son analyse ont montré qu'il s'agissait de l'énolate de sodium du diéthoxyacétyl-acétonitrile $(C_2H_5O)_2CH-C(ONa)=CH-CN$.

Analyse : calculé %, C 49,78; H 6,03; N 7,03; trouvé %, C 49,73; H 6,07; N 7,30.

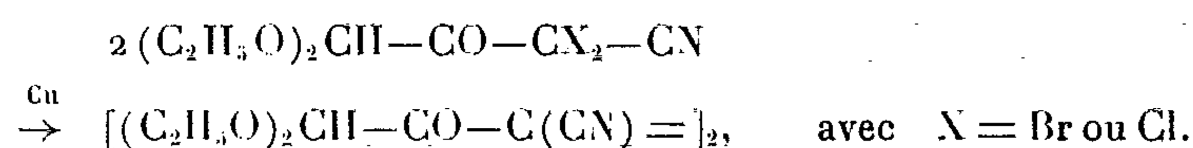
Un titrage potentiométrique de ce composé en solution aqueuse a donné un pK de 7,55 à 15°. L'étude spectrophotométrique ultraviolette montre un maximum pour $\lambda = 259$ mμ avec $\varepsilon = 5\,009$ à 24°.

Par acidification à 0° de l'énolate de sodium par l'acide chlorhydrique concentré, nous avons isolé le *diéthoxy-4.4 céto-3 butyronitrile*. C'est un liquide incolore, bouillant à 78-79° sous 0,05 mm de mercure; $n_D^{19} = 1,4310$.

Analyse : calculé %, C 56,14; H 7,60; N 8,18; trouvé %, C 55,90; H 7,59; N 8,26.

Il est très instable et se polymérise en quelques jours à la température ordinaire. C'est pourquoi, alors que le rendement en énolate est de 80 à 85 %, le rendement en diéthoxyacétyl-acétonitrile pur est beaucoup plus faible (30 à 35 %). Pour cette raison, c'est le dérivé sodé que nous avons mis en œuvre le plus souvent possible.

3. COMPORTEMENT CHIMIQUE DU DIÉTHOXY-4.4 CÉTO-3 BUTYRONITRILE. — *Halogénation et essais de doublement du dérivé dihalogéné.* — Le but de cette étude était d'obtenir un dérivé analogue au tétracyanéthylène $(CN)_2C=C(CN)_2$ selon le processus suivant :



$$2\,(C_2H_5O)_2CH-CO-CX_2-CN \xrightarrow{Cu} [(C_2H_5O)_2CH-CO-C(CN)=]_2, \quad \text{avec} \quad X = Br \text{ ou } Cl.$$

Dérivé bromé. — La bromation a été effectuée par action directe du brome sur le dérivé sodé du diéthoxyacétyl-acétonitrile en solution aqueuse. Il se sépare une huile jaune se solidifiant difficilement en un corps fondant à 50-54° et qui, en dépit d'une polymérisation importante au cours du chauffage, distille à 96-98° sous 0,1 mm de mercure. L'analyse, bien que peu précise, prouve qu'il s'agit du diéthoxy-4.4 céto-3 dibromo-2.2 butyronitrile $(C_2H_5O)_2CH-CO-CBr_2-CN$.

Analyse : calculé %, C 29,18; H 3,34; N 4,26; Br 48,60; trouvé %, C 29,82; H 3,43; N 4,48; Br 46,80.

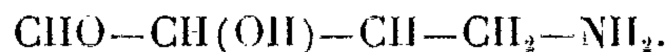
Dérivé chloré. — Nous l'avons préparé par action du chlorure de sulfuryle sur l'énolate de sodium du diéthoxyacétyl-acétonitrile en suspension dans l'éther. Nous avons ainsi obtenu un liquide jaune pâle $É_{0,3}$ 84-85°; $n = 1,4490$, qui est le dérivé dichloré $(C_2H_5O)_2CH-CO-CCl_2-CN$.

Analyse : calculé %, C 40,0; H 4,58; N 5,83; Cl 29,58; trouvé %, C 40,18; H 4,74; N 5,97; Cl 28,83.

Dans les opérations suivantes, nous avons utilisé comme matière première le dérivé halogéné brut en raison des pertes importantes par polymérisation au cours de la distillation.

Essais de doublement. — Nous avons suivi la technique utilisée pour préparer le tétracyanéthylène (3). La solution benzénique de diéthoxy-acétyl-acétonitrile dihalogéné a été agitée à reflux durant 12 h en présence de poudre de cuivre précipité. Nous n'avons constaté aucune attaque notable du cuivre au cours de la réaction. Nous n'avons pu obtenir de résultats meilleurs en augmentant, soit la température de la réaction, soit la durée du chauffage (jusqu'à 20 h) ou en faisant varier la quantité et la nature du solvant (toluène, xylène).

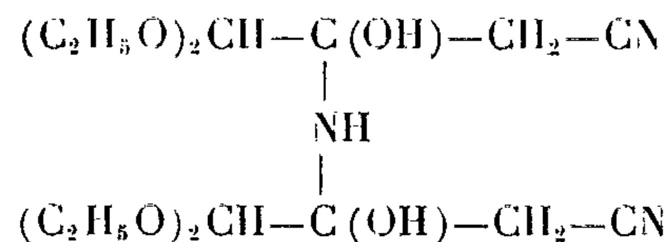
Hydrogénation. — Cette étude avait pour but la formation, après déséthoxylation, de l'amino-4 hydroxy-2 butyraldéhyde



Quel que soit l'agent d'hydrogénation employé, l'énolate de sodium se retrouve inaltéré en fin de réaction. En raison de la facilité avec laquelle la cétone libre se polymérise, l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney ne peut convenir. L'hydrogénation au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium nous a conduits à une huile jaune, distillant entre 85 et 150° sous 0,05 mm de mercure et dont nous n'avons pu isoler, jusqu'à présent, de produit défini.

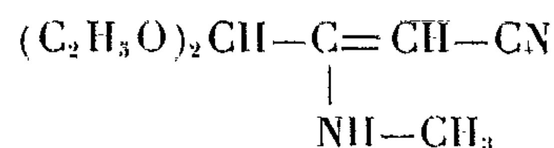
Action de l'ammoniac et de la méthylamine. — Nous avons étudié l'action de l'ammoniac et de la méthylamine en vue d'obtenir les imines correspondantes qui, hydrogénées, auraient pu conduire aux diamino-aldéhydes de formule $CHO—CH(NHR)—CH_2—CH_2—NH_2$.

En fait, l'ammoniac réagit sur la solution éthérée du nitrile pour donner un solide blanc, F 76°, dont l'analyse élémentaire et la masse moléculaire (calculé : 359, trouvé 365), correspondent au produit



Analyse : calculé %, C 53,40; H 8,07; N 11,70; trouvé %, C 53,43; H 8,16; N 11,92.

La méthylamine, par contre, donne le produit attendu, sans doute sous forme d'énamine



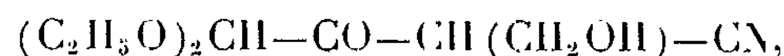
Analyse : calculé %, C 58,69; H 8,69; N 15,21; trouvé %, C 58,67; H 8,79; N 14,56.

Nos essais d'hydrogénation ne nous ont pas permis de séparer de composé défini.

Action du formaldéhyde. — La réaction d'hydroxyalcoylation s'effectue normalement par action du formaldéhyde en solution à 30 % (formol) sur l'énolate de sodium en suspension dans l'éther. Il se sépare un solide blanc qui se décompose vers 210° et qui est le dérivé sodé du *diéthoxy*-4.4 *céto*-3 *hydroxyméthyl*-2 *butyronitrile.*

Analyse : calculé %, C 48,43; H 6,27; N 6,27; trouvé %, C 48,21; H 6,36; N 6,36.

Par acidification, nous avons isolé la cétone libre,



$$(C_2H_5O)_2CH-CO-CH(CH_2OH)-CN,$$

huile incolore indistillable même sous 0,02 mm de mercure.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) R. B. MOFFETT, *Org. Synth.*, 35, 1955, p. 59.

(2) Brevet allemand 945.983.

(3) R. A. CARBONI, *Org. Synth.*, 39, 1959, p. 64.

(*Centre d'études du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 6 juillet 1964.)

Note présentée le 15 juin 1964, de M. *Étienne Szarvasi*, Acides aromatiques substitués :

Page 168, dans le tableau, formule brute du produit n° 7, *au lieu de* $C_{20}H_{30}O_2$, *lire* $C_{23}H_{30}O_2$.



GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie de la série secondaire de la Thakkhola (Népal central).* Note (*) de MM. **Pierre Bordet, Daniel Krummenacher, René Mouterde** et **Marcel Rémy**, transmise par M. Maurice Collignon.

La série comprend un Trias complet et fossilifère, un Jurassique inférieur et moyen épais peu fossilifère, un Callovien inférieur bien daté. Après lacune d'une partie du Callovien et de l'Oxfordien, des schistes noirs ont donné des faunes de l'Oxfordien supérieur, du Kimméridgien et du Tithonique. Le Crétacé est formé de grès à plantes et d'une alternance de schistes et de grès à ammonites de l'Aptien inférieur. La série s'achève par des calcaires à fucoïdes à microfaune de l'Aptien supérieur.

Nous avons déjà présenté ([1]) un aperçu de la stratigraphie et de la tectonique de l'Himalaya le long de la vallée de la Kali Gandaki (Népal central). Voici, avec plus de précisions, la coupe stratigraphique de la série secondaire fossilifère qui affleure dans la partie de cette vallée située au revers nord des sommets du Dawlagiri et de l'Annapurna et qui est appelée Thakkhola.

Trias. — La stratigraphie de ce système est bien connue grâce à de nombreuses ammonites obligeamment déterminées par M. Collignon.

Trias inférieur. — Il débute par des grès quartzites à stratification entrecroisée (50 m) reposant sur un conglomérat à lits de galets de quartzite, quartz blanc et schistes noirs. Au-dessus une alternance de schistes et de calcaire griotte gris (3 à 4 m) appartient au Scythien inférieur; la zone de base n'a pas été identifiée, la zone suivante est représentée par *Ophiceras* et *Xenodiscus*. Le Scythien moyen est caractérisé 1 m plus haut, par de nombreux *Meekoceras* gr. *lilangense* v. Krafft, *Clypeoceras spitiense* v. Krafft. Ces deux horizons sont l'équivalent de la base de la « chocolate serie » de Byans et de Kingar Lipu (Heim et Gansser) ([2]).

Trias moyen. — Une série de marnes contenant calcaires marneux et quartzites en bancs minces a donné à 30-40 m de la base *Proarcestes balfourdi* Opp., *Ptychites* cf. *Oppeli* Moj., *Balatonites* sp., etc.

Trias supérieur. — Il est beaucoup plus épais (200 à 300 m) et comprend d'abord des marnes gris bleu avec petits bancs isolés de calcaire et quartzite du Carnien inférieur : *Arcestes* sp., *Lobites* voisins d'*ellipticus* et de *delphinocephalus* v. Hauer. Ensuite vient une série de calcaires fossilifères à patine brune, de 20 à 30 cm, interstratifiés dans des marnes; leur faune, du Carnien supérieur et du Norien inférieur, est très proche de celle des « *Tropites* limestone » de Diener : *Hoplotropites circumspinatus* Moj., *Hop.* cf. *auctus* v. Ditm., *Anatomites* aff. *amanubanensis* Welt., *Guembelites jandianus* Moj., *Dimorphites fissicostatus* Moj., etc.

La série se continue par des schistes gris bleu à traces de plantes contenant des lentilles gréseuses ou grauwackeuses à faune norienne : *Pinacoceras*

cf. *metternichi* v. Hauer, abondants *Paratibetites*, etc., et se termine par des calcaires gris clair ou roux noduleux.

A 5 km à l'Est, ces schistes micacés à débris de plantes reposent localement sur des bancs de conglomérats et contiennent une faune plus ancienne avec éléments du Carnien supérieur, du Norien inférieur et moyen : *Dittmarites hindei* Moj., *Tibetites huxleyi* Moj., *Sandlingites* cf. *oribasus* v. Ditt., *Helictites* cf. *subgeniculatus* Moj., *Heraclites* sp., *Cyrtopleurites socius* Moj., *Anatibetites*, etc. Ces schistes à plantes correspondent à des formations beaucoup plus littorales que les schistes de Kuti observées à Kingar Lipu par Heim et Gansser [2].

Rhétien. — Il n'a pas été caractérisé paléontologiquement; on peut lui rapporter une série de grès de plus en plus fins, avec intercalation de schistes à traces de plantes (50 à 100 m).

JURASSIQUE. — *Jurassique inférieur* (*Lias*). — C'est une épaisse série (350 m) de calcaires compacts, sublithographiques ou oolithiques, parfois noduleux, passant à des niveaux gréseux à débris de plantes; la faune est très pauvre : Ostréidés, Mytilidés, Pectinidés, valves de Rhynchonelles; c'est l'équivalent des calcaires de Kioto dont l'âge est discuté.

Jurassique moyen. — Alternance de bancs de calcaire de 10 à 30 cm et de niveaux marneux plus épais avec intercalations gréseuses (au total 300 à 400 m); à la base on a remarqué des Bélemnites canaliculées et des Lamellibranches à coquille épaisse, *Grammatodon* cf. *virgatus* Sow., *Trigonia* gr. *costata*; à la partie supérieure, lumachelles à *Ostrea acuminata*, Bélemnites fines et hastées; c'est l'équivalent des *sulcatus* beds de Spiti et des couches de Laptal [2]. Le sommet est formé de trois ou quatre bancs de calcaire roux (3 m) bourré de grosses Bélemnites et couronné par quelques lits d'oolithes ferrugineuses avec Ammonites du Callovien inférieur : *Macrocephalites formosus* Sow., *Indocephalites chrysoolithicus* Waagen, *Grossouvria calloviensis* Loczy, *Indosphinctes* gr. *urbanus*, *Rhynchonelloidea* gr. *gremifera* Buckm. (déterminations H. Tintant); ce niveau oolithique est très fréquent dans l'Himalaya.

Jurassique supérieur. — Il comprend des schistes carburés noirs à gros nodules compacts à patine brune et structure de septaria. Cet ensemble, très monotone, d'épaisseur difficilement déterminable (400 à 500 m) contient des faunes assez riches mais qui paraissent cantonnées dans des niveaux limités et probablement discontinus; c'est l'équivalent des schistes de Spiti :

— Callovien supérieur et Oxfordien inférieur manquent;

— l'Oxfordien supérieur est bien représenté à la base des schistes : *Kranaosphinctes indogermanicus* Waag., *Arisphinctes* gr. *helenæ* de Riaz, et nombreux *Prograyiceras grayi* Spath, *Epimayaites* gr. *falcoides* Spath., etc.

— dans la partie moyenne, quelques Ammonites kimméridgiennes : *Aspidoceras unispinosum* Quenst., *Asp.* (*Pseudowaagenia*) *microplum* Opp. (zone à *acanthicum*), *Katroliceras pottingeri* Sow.;

— la partie supérieure a fourni dans le Sud et l'Est de la Cuvette de Muktinath une riche faune du Tithonique supérieur : *Paraboliceras polysphinctus* Uhlig, *P. cryptoptychus* Uhl., *P. fascicostatus* Uhl., *P. sabineanus* Opp., *Paraboliceratoides* aff. *mutilus* Opp., *Kossmatia tenuistriata* Gray, *K.* cf. *richteri* Zitt., *Virgatosphinctes* cf. *broili* Uhl., *V.* cf. *raja* Uhl., *V. rotundidomus* Uhl., *V. falloti* Coll., *Uhligites* sp., *Aulacosphinctes morikeanus* Opp., *Aulacosphinctoides* sp., *Blanfordiceras wallichi* Gray, *Bl. celebrant* Uhl., *Aspidoceras* cf. *euomphalum* Steuer, *Belemnopsis uhligi* Stev. (déterminés avec l'aide de R. Enay). Ces faunes paraissent manquer dans la partie ouest de la cuvette de Muktinath alors que localement au Nord-Est la série schisteuse pourrait atteindre la base du Crétacé.

Crétacé inférieur (1000 m environ). Il débute généralement par de gros bancs de grès rose, brun ou gris, avec galets de quartz bruni, passées ligniteuses, troncs d'Araucariacées et frondes de Cycadophytes : *Ptilophyllum* (*Williamsonia*) *pecten*, *Otozamites abbreviatus*, *Nilssonia orientalis* (détermination L. Grambast). Dans les niveaux schisteux associés on a trouvé *Haplophylloceras strigile* Blanf.

Au-dessus vient un puissant ensemble de grès glauconieux, riches en débris volcaniques, alternant avec des niveaux schisteux noirs à miches. Ceux-ci ont fourni *Aconeceras* ? sp. et plus haut *Tropæum australe* Moore, *Tropæum* sp., tandis que certains niveaux gréseux sont des lumachelles à Trigonies associées à quelques *Deshayesites* ?, *Prodeshayesites* ou formes voisines en cours d'étude (plus ou moins proches de *P. pseudokiliani* Casey, *P. lestrangei* Cas., *P. fissicostatus* Ph.), ainsi qu'à *Sanmartinoceras trautscholdi* Sinz. La partie supérieure des grès est souvent verte avec des bancs roses; elle a fourni *Haplophylloceras strigile* Blanf., d'une part et plus haut *Cheloniceras meyendorffi* d'Orb. Ces diverses faunes (déterminées avec l'aide de R. Busnardo et M. Collignon) appartiennent à l'Aptien inférieur. Ce complexe gréso-schisteux (600 à 800 m) est l'équivalent des grès de Giumal (2), mais avec des faunes plus abondantes.

Au sommet ces grès passent progressivement à des calcaires glauconieux peu fossilifères, puis à des calcaires gris clair à fucoïdes et rares Bélemnites (épaisseur > 300 m); en lame mince, MM. Busnardo et Moullade y ont reconnu des Radiolaires ainsi que de nombreux *Hedbergella infracretacea* Glaessner et *Globigerinelloides* sp., de l'Aptien supérieur. La partie supérieure montre des intercalations de calcaire blanc saccharoïde à grosses huîtres costulées. Des calcaires à fucoïdes ont été signalés par Heim et Gansser (2) dans le « Flysch supérieur » qui surmonte les grès de Giumal de la région de Kiogar, mais ils ont été attribués là au Crétacé supérieur.

Les caractères essentiels de cette série sont : une grande épaisseur (2 000 à 2 500 m); l'importance des apports détritiques principalement

gréseux; le caractère néritique des dépôts, riches en débris de plantes à presque tous les étages; la variabilité des dépôts et la localisation assez étroite de certains niveaux, par exemple du Tithonique dans le Sud et l'Est de la Cuvette de Muktinath.

Elle a de nombreux traits communs avec les quelques séries himalayennes déjà décrites; cependant nous apportons des précisions nouvelles sur le caractère de la sédimentation et sur la succession des faunes, principalement dans le Jurassique supérieur et le Crétacé.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) P. Bordet, D. Krummenacher, R. Mouterde et M. Rémy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 414 et 854.

(2) A. Heim et A. Gansser, *Denksch. Schw. Naturforsch. Geol. Ges.*, 73, 1939.

ALGOLOGIE. — *Remarques et précisions sur la structure des Floridées rhodoméloïdes.* Note de Mme **Françoise Ginsburg-Ardré** et M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Le thalle des Floridées *rhodoméloïdes*, tel qu'on l'observe chez la plupart des *Polysiphonia* et que le décrit M. Chadefaud [(1), (3)], est formé de rameaux cladomiens d'un type spécial, composés chacun d'une « caulidie », garnie de « phyllidies ». La caulidie est constituée par un filament axial dont les cellules (= cellules centrales) produisent latéralement chacune, d'abord, près de son sommet, une des phyllidies, et ensuite, sur ses flancs, un cycle de coxales pleuridiennes (= cellules péricentrales), qui chez certaines espèces se recouvrent d'un cortex pleuridien. Les phyllidies, foliacées dans le g. *Leveillea*, sont des bouquets de filaments assimilateurs chez les *Brongniartella*, et se réduisent chez les *Polysiphonia* à des trichoblastes, rapidement caducs (*fig.* A).

Pour préciser davantage, on peut tout d'abord comparer la cellule initiale des caulidies (= cellule apicale) à celle des rameaux (= axes) des Phéophycées (Sphacélariacées) du g. *Halopteris.* Dans les deux cas, pour la production de chaque segment axial, l'apicale subit deux cloisonnements successifs, à angle droit l'un par rapport à l'autre, qui la transforment en ce segment (S), surmonté de deux cellules-filles, 1 et 2. Chez les *Halopteris* (*fig.* B), la cellule 1 est latérale, et engendre un rameau-fils latéral; la cellule 2, apicale, devient l'initiale du segment suivant. De la sorte, l'axe est *monopodial.* Chez les *Polysiphonia* (*fig.* C), au contraire, la cellule 1 est latéro-apicale, et c'est elle qui devient l'initiale du segment suivant (= cellule centrale suivante); la cellule 2 produit le filament primaire d'une phyllidie. En conséquence, l'axe peut être interprété comme *sympodial* : par comparaison avec le cas des *Halopteris*, chacune de ses cellules serait en effet, sur la précédente, une ramification latérale, mais redressée de façon à avoir une position axiale; de même, l'élément primaire de chaque phyllidie serait une formation axiale, mais déviée de façon à faire figure d'appendice latéral. Ainsi, le rameau rhodoméloïde semble être un *sympode*, dont chaque élément comprend une partie proximale (= cellule centrale + ses péricentrales et, le cas échéant, son cortex pleuridien), qui est l'un des segments de la caulidie, et une partie distale libre, qui est la phyllidie correspondante. Celle-ci simule une pleuridie, mais n'est probablement qu'une « pseudo-pleuridie », en réalité apicale, et non latérale, par rapport à l'élément qui la porte.

Cela admis, l'étude des diverses Rhodomélacées montre ensuite que la structure rhodoméloïde doit avoir subi une *évolution.* Soit, par exemple, les *Pterosiphonia.* Chez eux (*fig.* D) :

1° les *caulidies*, formées de centrales et de péricentrales, sont « tagmatisées », c'est-à-dire composées de « tagmes » bi- ou plurisegmentés, à

chacun desquels correspond l'une des phyllidies, insérée près de son sommet [*cf.* M. Chadefaud ([2])]. Le nombre des segments par tagme varie, de façon définie, selon les espèces et le numéro d'ordre des rameaux observés;

2° les *tagmes* successifs de chaque caulidie sont vraisemblablement disposés en un sympode. Pour engendrer leurs premiers segments, la cellule initiale subit simplement un cloisonnement transversal, perpendiculaire à l'axe. Pour le dernier, seul porteur d'une phyllidie, interviennent les deux cloisonnements, obliques et orthogonaux, décrits plus haut, et ces deux cloisonnements semblent indiquer le passage d'un élément du sympode au suivant;

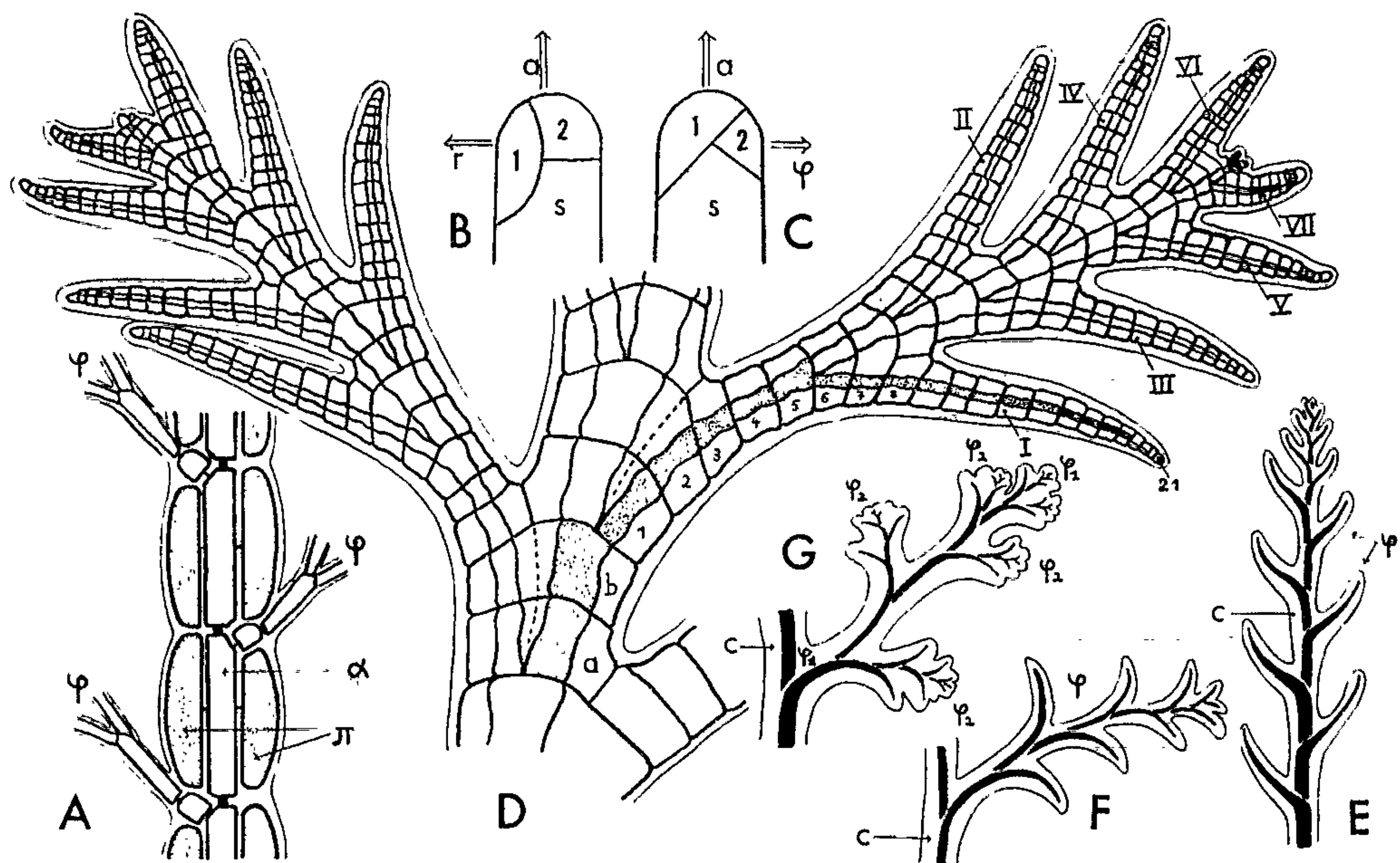


Fig. A à G. — Floridées rhodoméloïdes.

Fig. A : *Polysiphonia*; coupe optique d'un rameau cladomien (à phyllidies supposées distiques) : α, filament axial de la caulidie (cellules centrales); π, coxales pleuridiennes (cellules péricentrales); φ, phyllidies (= trichoblastes).

Fig. B et C : Apex d'un *Halopteris* (B) et d'un *Polysiphonia* (C); schémas comparatifs : *S*, dernier segment formé, coiffé de deux cellules-filles (1 et 2); *r*, rameau latéral; φ, phyllidie; *a*, axe.

Fig. D : *Pterosiphonia parasitica*; portion d'un rameau cladomien = portion d'une caulidie avec deux phyllidies qui sont des brachyblastes : *a* et *b*, cellules centrales des segments proximaux d'un des éléments du sympode formant la caulidie; ils constituent l'un des tagmes de celle-ci; 1 à 21, segments de la partie distale du même élément; ils constituent l'élément primaire d'une phyllidie; I à VII, éléments successifs de cette même phyllidie, disposés en sympode (sympode phyllidien).

Fig. E : *Pterosiphonia pennata*; rameau : *c*, caulidie; φ, phyllidies (brachyblastes), réduites chacune à son élément primaire (*cf.* I, en D).

Fig. F : *Pterosiphonia parasitica*; portion de rameau cladomien : *c*, caulidie; φ, phyllidie réduite à son sympode primaire (dont les éléments sont numérotés I, II, III, IV, ...; *cf.* D).

Fig. G : *Pterosiphonia complanata*; portion de rameau cladomien : *c*, caulidie; φ_1 φ_1, sympode primaire d'une phyllidie; φ_2, ses sympodes secondaires.

3° le *sympode* constituant chaque rameau serait donc formé d'éléments ayant pour partie proximale l'un des tagmes de la caulidie, et pour partie distale l'élément primaire d'une des phyllidies;

4° les *phyllidies* se réduisent à cet élément primaire chez le *Pterosiphonia pennata* (*fig.* E); chez le *Pt. parasitica* (*fig.* F), elles sont constituées par un sympode phyllidien, qui demeure court, et dont cet élément est le premier; chez le *Pt. complanata* (*fig.* G), on retrouve un pareil sympode phyllidien court, mais il s'agit cette fois d'un sympode phyllidien primaire, dont chaque élément a pour partie distale le premier élément d'un petit sympode phyllidien secondaire;

5° les *éléments* des *sympodes phyllidiens*, dans tous les cas, sont formés de cellules centrales entourées de péricentrales; par suite, les phyllidies sont, non pas de simples trichoblastes, mais des rameaux courts, à croissance définie, ou des systèmes de tels rameaux, c'est-à-dire des *brachyblastes* (*fig.* D à G).

On arrive ainsi à concevoir un *type ancestral prérhodoméloïde* dont le thalle était entièrement formé de cladomes à péricentrales (et même à cortex pleuridien), disposés en sympodes *tous de même importance* : chacun d'eux avait pour partie proximale l'un des tagmes de l'axe du sympode auquel il appartenait; sa partie distale était le premier élément d'un des sympodes de l'ordre suivant. Chez les *Pterosiphonia*, seuls les sympodes primaires sont encore longs, et leur axe est devenu une caulidie; les autres sont des sympodes phyllidiens courts, formant les phyllidies; il y a ainsi passage au *type rhodoméloïde*. Mais il s'agit d'un type rhodoméloïde encore *peu évolué*, dans lequel les tagmes des caulidies sont encore bi- ou plurisegmentés, et les cladomes phyllidiens encore revêtus de péricentrales, de sorte que les phyllidies sont encore des brachyblastes; l'évolution a cependant réduit ceux-ci au sympode phyllidien primaire chez *Pt. parasitica*, et ensuite à l'élément primaire de ce sympode chez *Pt. pennata*. Par rapport aux *Pterosiphonia*, les *Polysiphonia* ont acquis un *type rhodoméloïde* au contraire *évolué*, avec finalement tagmes unisegmentés et phyllidies réduites à des trichoblastes, ou même parfois disparues.

(¹) M. CHADEFAUD, *La leçon des algues*, Colloque international du C. N. R. S., mai 1952, p. 17.

(²) M. CHADEFAUD, *Rev. Alg.*, 1, 1954, p. 79-87.

(³) M. CHADEFAUD, *Les végétaux non vasculaires*, Masson, Paris, 1960, p. 139-140.

ALGOLOGIE. — *L'effet de l'intensité lumineuse et de la température sur la concentration de la chlorophylle dans quelques algues marines benthiques.* Note de M. **Juan Seoane-Camba**, présentée par M. Roger Heim.

Dans cette étude on observe qu'à Cadiz, l'influence de la lumière sur la concentration de la chlorophylle *a* des *Gelidium* change de signe dans la période de l'année proche des équinoxes. La nébulosité favorise l'augmentation de la concentration en chlorophylle pendant l'été et lui nuit en hiver. La vitesse d'adaptation de la plante aux conditions externes de lumière semble en rapport avec la température.

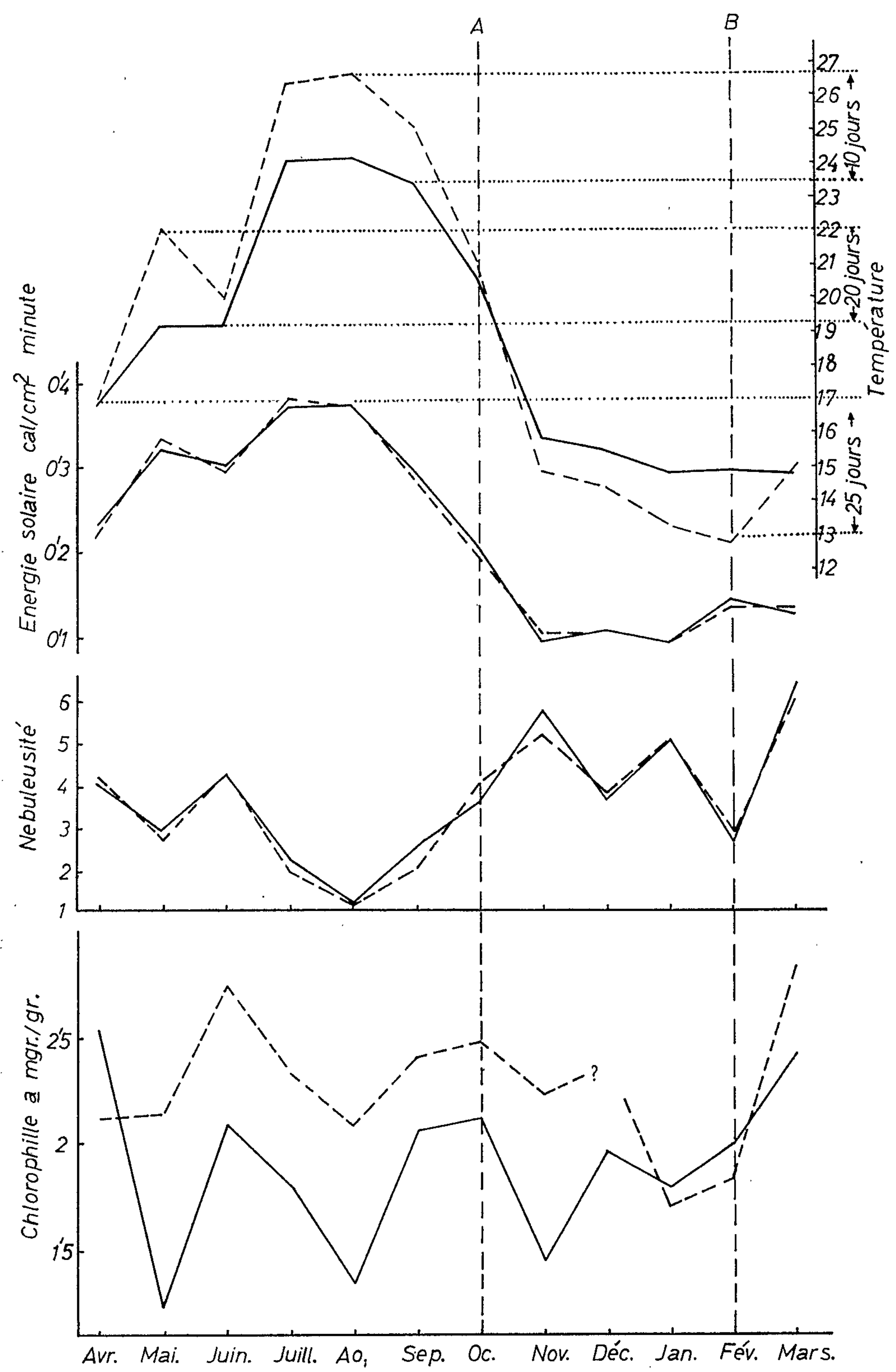
Il est bien connu que les phytoplanctologistes prennent la concentration des pigments végétaux (chlorophylles et caroténoïdes) comme indice pour la détermination de la biomasse et de la productivité du plancton dans les différents points de la mer.

En étudiant l'écologie des algues benthiques du détroit de Gibraltar, nous avons été amené à penser que les variations de la concentration de la chlorophylle *a* dans trois espèces de *Gelidium* pendant une année pourrait être un indice de la plus ou moins grande productivité ou activité de ces plantes. Avec cette idée, nous avons choisi les localités géographiques de Cadiz (à la Caleta, du côté du fort S. Sebastian) et de Tarifa (dans le détroit même de Gibraltar), et nous avons pris les espèces de *Gelidium pusillum* et *G. spinulosum* à Cadiz, et *G. spinulosum* et *G. sesquipedale* à Tarifa.

Le matériel a été récolté tous les mois, de février 1961 à mars 1962, toujours au même endroit et dans les mêmes populations, s'il était possible. Les dates de récolte étaient presque toujours très proches pour faciliter les comparaisons possibles.

La méthode d'analyse consistait dans l'extraction de tous les pigments liposolubles (chlorophylles et caroténoïdes) du matériel frais homogénéisé dans l'acétone à 90 %, par trituration complète du matériel frais et lavage des pigments par décantation et filtration avec l'acétone. La solution obtenue était examinée au spectrophotomètre Beckman type DU dans les longueurs d'ondes de 750 mμ (pour la turbidité), 665, 645, 630 et 480 mμ. La quantité de chlorophylle *a* était calculée par les équations de Richards et Thompson (1952), équations utiles dans ce type d'analyse comparative; elle a toujours été rapportée au poids sec.

Le matériel choisi pour cette étude, intéressant pour des applications (agar-agar), offre des difficultés du point de vue théorique. Les algues appartiennent en effet aux Rhodophycées et possèdent, peut-être, une chlorophylle spéciale (chlorophylle *d*) en plus de la chlorophylle *a*, et des pigments hydrosolubles (phycocyanine et phycoérythrine) qui eux aussi


A
B
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
10 jours
20 jours
25 jours
Température
Energie solaire cal/cm² minute
0'4
0'3
0'2
0'1
Nebuleusité
6
5
4
3
2
1
Chlorophille a mgr./gr.
2'5
2
1'5
?
Avr. Mai. Juin. Juill. Ao. Sep. Oc. Nov. Déc. Jan. Fév. Mars.

participent à la photosynthèse. Or ces pigments très labiles sont très difficiles à mesurer. Étant donné que nous ne cherchions pas des valeurs absolues mais seulement comparatives, nous avons estimé que l'analyse de la seule chlorophylle *a* était celle qui rendait le mieux compte de la plus ou moins grande activité de ces algues.

Les résultats des analyses mensuelles effectuées sur les quatre espèces ont montré des fluctuations généralement très comparables entre elles. On constate une série de maximums et minimums qui ne semblent pas en relation directe avec des variations saisonnières ou avec des variations dues au cycle biologique.

Pour expliquer les causes des fluctuations de la concentration en chlorophylle *a*, semblables chez les quatre espèces, nous sommes arrivé à la conclusion que le facteur responsable était l'intensité lumineuse et plus exactement la nébulosité, comme facteur modifiant de l'intensité lumineuse.

D'un autre côté, nous avons fait le rapport entre les fluctuations de la concentration de chlorophylle de *Gelidium* et la nébulosité moyenne locale des 10, 15, 20 et 25 jours qui précèdent les dates de récolte des échantillons et nous avons pu observer que les différentes courbes qui expriment la nébulosité moyenne des différentes périodes de temps, sont concordantes chacune avec différentes fractions de la courbe de chlorophylle; c'est ainsi que la courbe de la nébulosité moyenne de 10 jours semble coïncider le mieux avec la fraction de la courbe de chlorophylle correspondant aux mois de juillet, août et septembre; celle de 20 jours avec la fraction de mai, juin et octobre, et celle de 25 jours avec la fraction de courbe de novembre, décembre, janvier, février, mars et avril. Cette coïncidence ne semble pas se rapporter à la courbe générale de l'énergie (maximum en juin et minimum en décembre), mais à la température.

Dans la figure, nous avons représenté seulement les données de *Gelidium spinulosum* de Tarifa et Cadiz, pour simplifier l'exposé, en faisant le rapport entre la nébulosité, l'énergie lumineuse (obtenue par l'équation de Mosby, 1936) et la température de l'air dans les mêmes localités. Les graphiques à ligne continue correspondent à Tarifa et ceux à ligne interrompue correspondent à Cadiz. Les graphiques de la nébulosité et de l'énergie lumineuse sont construits en prenant les moyennes d'un nombre de jours qui précèdent la récolte des échantillons, plus ou moins grand suivant la température et en cherchant aussi les fragments les plus concordants avec le graphique de la chlorophylle; arbitrairement nous avons pris 25 jours pour les températures comprises entre 13 et 17°; 20 jours entre 19,3 et 22° et 10 jours entre 23,4 et 26°,7. L'échelle de nébulosité correspond à des octaves de ciel couvert. La température de l'air correspond aux moyennes des 15 jours précédant la récolte des échantillons et les observations ont été faites chaque jour à 7, 13 et 19 h.

En définitive, il semble que :

1° dans la période proche des équinoxes (parties des courbes signalées par les lignes A et B), l'action de la nébulosité sur la concentration de la chlorophylle change toujours de signe dans le sens de lui nuire quand son effet s'ajoute à un éloignement des valeurs moyennes de l'énergie lumineuse (printemps, automne);

2° la vitesse d'adaptation de la plante aux conditions externes est plus grande en été qu'en hiver, elle semble plus en fonction de la température que de la lumière; le mécanisme serait en relation avec la vitesse du métabolisme physiologique.

(Laboratoire de Vigo de Instituto de Investigaciones Pesqueras, Patronato « Juan de la Cierva », Espagne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Température de transition entre croissance normale et tubérisation chez le Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, transmise par M. Roger Gautheret.

Pour les tubercules de Crosne du Japon partiellement dormants, la température de 22° (± 1°) apparaît comme une température de transition entre celles qui imposent une croissance normale et celles qui stimulent la tubérisation.

Nous avons montré que les températures (périodiques ou non) ont une importance fondamentale pour le développement (aptitude à la tubérisation notamment) du Crosne du Japon. Nous avons, entre autres, étudié les effets de deux températures très différentes : 15 et 28°. La première conserve et explicite l'aptitude au « boulage » (production directe d'un tubercule fils sur le tubercule mère) des crosnes en état de dormance partielle (récoltés en octobre-novembre). La seconde permet une croissance normale du même matériel; mais l'aptitude au « boulage » est ici simplement masquée, puisque la tubérisation reparaît après transfert à 15° [1]. Par ailleurs, les deux températures permettent une croissance normale des pousses de tubercules non dormants (récoltés en février; ou récoltés en automne, mais soumis à 8-10 semaines de froid artificiel à 5°).

Il nous a semblé utile d'étudier le comportement du Crosne à une température intermédiaire (22 ± 1°), et de comparer les résultats avec ceux que nous avions obtenus jusqu'ici.

1. En première approximation, l'action de cette température intermédiaire est voisine de celle de la température moyenne (15°) :

a. Aptitude au « boulage » : Le « boulage » est total à 22° comme à 15°, pour les récoltes des 10 et 25 octobre 1963.

b. Croissance normale : La croissance est normale, à 22 comme à 15°, pour tous les crosnes récoltés en février, et tous ceux qui, récoltés en octobre, ont subi 8 semaines à 5°.

c. Réapparition de la tubérisation : Les crosnes récoltés en octobre (« bouleurs » à 15 et 22°) ont présenté une croissance normale à 30° (3 à 5 semaines), puis ont tubérisé au sommet de leurs pousses quand ils ont été transférés aussi bien à 22 qu'à 15°.

2. Mais une étude plus détaillée fait apparaître des différences intéressantes entre les résultats enregistrés à 15 et 22° :

a. Action quantitative sur la croissance : La température de 22° favorise toujours l'expansion de la pousse (par rapport à 15°), quel que soit le type de croissance (tubérisé ou non).

Pour la récolte du 25 octobre, les pousses atteignent, le 17 janvier : 33,3 mm à 15° et 77,5 mm à 22° (longueur initiale : environ 10 mm), l'écart s'expliquant par l'augmentation (à 22°) du nombre d'entre-nœuds développés (15-16 contre 7-8) et un meilleur allongement de ces entre-nœuds (2-8 mm contre 1,5 à 3 mm).

Les crosnes récoltés fin février 1964, et placés le 2 mars à 15 et 22°, mesurent respectivement, le 13 mars : 58,2 et 122,5 mm.

b. Action qualitative sur la croissance : Celle-ci a pu être étudiée plus spécialement dans les deux expérimentations suivantes :

1° Quand des crosnes « bouleurs » sont soumis à des périodes de froid trop brèves pour éliminer complètement la dormance, l'aptitude à l'allongement normal s'explicite mieux à 22 qu'à 15° (le « boulage » persistant plus fréquemment à cette dernière température). Pour la récolte du 25 octobre par exemple (20 à 25 tubercules par série) :

— toutes les pousses sont tubérisées à 15 comme à 22°, pour un maximum de 2 semaines de froid (5°);

— elles le sont également à 15° pour 3-4 semaines de froid. Mais à 22°, le nombre de pousses entièrement tubérisées s'abaisse à 4 sur 23 (3 semaines à 5°) et 1 sur 25 (4 semaines à 5°). De plus, à 22°, si les pousses sont, après 3 semaines à 5°, encore partiellement tubérisées (16 sur 23; 3 seulement entièrement normales), elles sont presque toutes normales (24 sur 25) après 4 semaines à 5°;

— à partir de 6 semaines de froid, on n'enregistre plus de « boulage » total à 15°, mais il subsiste des pousses partiellement tubérisées : 9 sur 21 (6 semaines), 2 sur 23 (8 semaines). A 22°, la croissance est entièrement normale.

2° Quand des tubercules « bouleurs », contraints à une croissance normale par une température élevée, sont ensuite placés à des températures favorables à la tubérisation, celle-ci intervient plus aisément à 15 qu'à 22°.

Pour la récolte du 10 octobre, dans la série ayant subi 3 semaines de forte température, la tubérisation est réapparue en 15 jours (le 19 novembre) à 15° pour 20 tubercules sur 24, et pour seulement 2 tubercules sur 22 à 22° (retubérisation totale dans les deux séries le 11 décembre, soit après 5 semaines). Dans la série ayant subi 5 semaines de forte température, la retubérisation est totale (24 sur 24 tubercules) à 15° le 11 décembre (23 jours), et affecte seulement une partie des tubercules à 22° (les entre-nœuds tubérisés étant d'ailleurs plus longs et moins renflés qu'à 15°).

Pour la récolte du 25 octobre, dans la série ayant subi 3 semaines de forte température, la retubérisation est totale (25 sur 25 tubercules) et bien affirmée à 15° le 11 décembre (23 jours), et elle ne fait que débuter pour 20 tubercules sur 24, à 22°. Dans la série ayant subi 5 semaines de

forte température, la tubérisation est totale (19 unités sur 19) le 24 décembre (22 jours) à 15°, et inexistante à 22° (elle n'a d'ailleurs pu être observée ultérieurement dans cette série, du fait de l'épuisement des réserves des tubercules).

La température de 22° apparaît ici comme une température de transition, qu'il suffirait d'élever ou d'abaisser légèrement, pour provoquer, à partir de crosnes au moins partiellement dormants, soit la croissance normale, soit la tubérisation. Cette interprétation semble bien être confirmée par quelques observations complémentaires :

a. des crosnes récoltés le 10 décembre et restés jusqu'au 15 janvier à 15°, ont ensuite été placés à 14° (± 1°), 20° (± 1°), ou 24° (± 1°). Le tableau ci-dessous rend compte du type de développement dans chaque série :

	Nombre de tubercules.	Pousses entièrement tubérisées.	Pousses partiellement tubérisées.	Pousses normales.
14° (± 1°)	17	17	-	-
20° (± 1°)	17	15	-	2
24° (± 1°)	16	-	4	12

On voit que, jusqu'à un maximum de 21°, la croissance demeure en général de type tubérisé, tandis qu'elle est le plus fréquemment normale à 24°;

b. des crosnes appartenant à la même récolte du 10 décembre (tous « bouleurs » à 15°) ont tous présenté une croissance normale à 25° (comme d'ailleurs à 28-30°). Transférés ultérieurement à 15°, ils ont tous tubérisé en 1 mois (22 sur 22 tubercules);

c. la retubérisation de diverses pousses appartenant aux récoltes d'octobre, et qui, à une température égale ou légèrement supérieure à 22°, avaient présenté une croissance normale, a également été obtenue à 15°.

On ne saurait pour autant conclure que la température de 22° soit toujours, pour le Crosne du Japon, la température d'équilibre entre croissance normale et tubérisation. C'est bien à cette température ou à une température très voisine que s'opère la transition entre les deux types de développement dans la plupart des expérimentations que nous venons de rapporter. Mais nous pensons que les résultats pourraient être différents, soit pour d'autres expérimentations, soit pour des expérimentations identiques réalisées avec du matériel dont l'état physiologique initial s'éloignerait de celui du nôtre.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) J. LAGARDE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 739.

(*Laboratoire de Botanique, 4, rue Ledru, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide gibbérellique et des racines sur la tubérisation et la formation de stolons chez la Pomme de terre.* Note (*) de M. **Ricardo Tizio** ([1]), transmise par M. Roger Gautheret.

Les gibbérellines, notamment l'acide gibbérellique, interviennent dans le contrôle du phénomène de tubérisation. Elles agissent, en outre, sur la formation des stolons. L'action est quantitative car le nombre et la longueur de ces stolons ainsi que leur capacité de former des stolons secondaires dépendent de la dose utilisée.

Les gibbérellines, notamment l'acide gibbérellique, contrôlent diverses manifestations de la croissance de la Pomme de terre. Elles stimulent l'allongement des tiges [Rappaport et coll. ([6])], augmentent le nombre des tiges et des tubercules produits par les plantes issues des tubercules traités [Smeltzer et Mac Kay ([7])], et lèvent la dormance de ceux-ci [Rappaport et coll. ([6]), Lippert et coll. ([4])] quel que soit leur âge [Smith et Rappaport ([8])]. L'action antagoniste qu'exercent les gibbérellines sur la tubérisation a été confirmée de diverses manières [Okazawa ([5])]. On a par exemple constaté [Tizio ([11])] que l'action de cette substance retarde et même inhibe la tubérisation de fragments de tiges

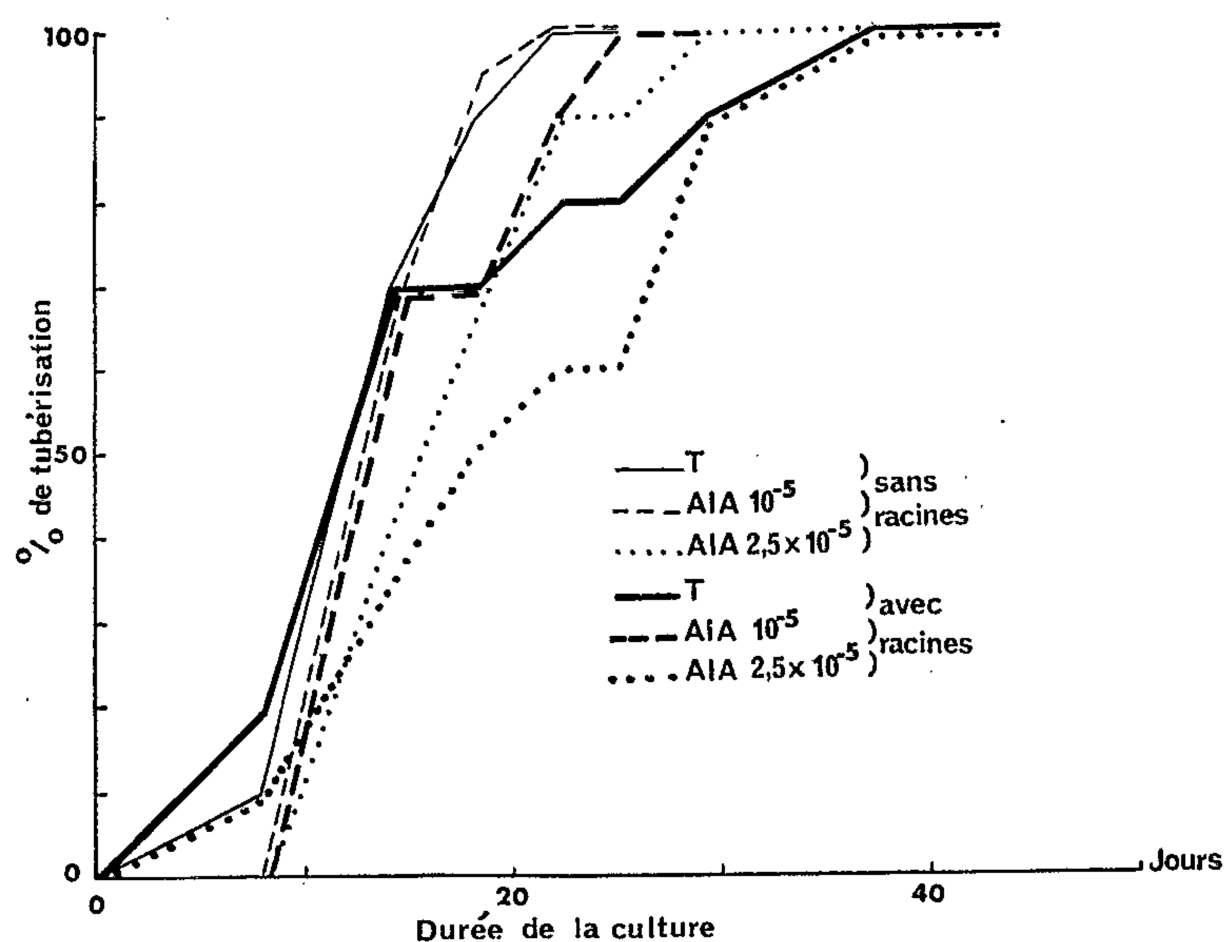


Fig. 1. — Action de l'acide indolylacétique (AIA) sur la tubérisation de boutures pourvues ou non de racines.

cultivés *in vitro*. De tels retards sont toujours plus ou moins en rapport avec la dose employée. D'autre part, pendant leur croissance, les racines semblent synthétiser une ou plusieurs substances exerçant les mêmes effets que les gibbérellines [Tizio ([9]), ([10])]. Ceci nous a conduit à nous demander s'il serait possible de remplacer l'effet du système radiculaire par celui de gibbérellines.

Dans le but d'élucider cette question, nous avons entrepris un essai à l'aide de la technique des boutures mise au point par Gregory ([3]). Le matériel fut prélevé sur des plantes de la variété Bintje âgées de 28 jours et maintenues en jours longs (16 h). Des groupes de 24 boutures furent traités avec de l'acide indolylacétique (10^{-5} et $2,5.10^{-5}$) et de l'acide gibbérellique (10^{-6} et 10^{-5}) pendant 4 h. Les boutures furent alors plantées dans de la vermiculite, arrosée avec de la solution nutritive de White ([12]). Huit jours après, on a éliminé les racines de la moitié des boutures de chaque condition.

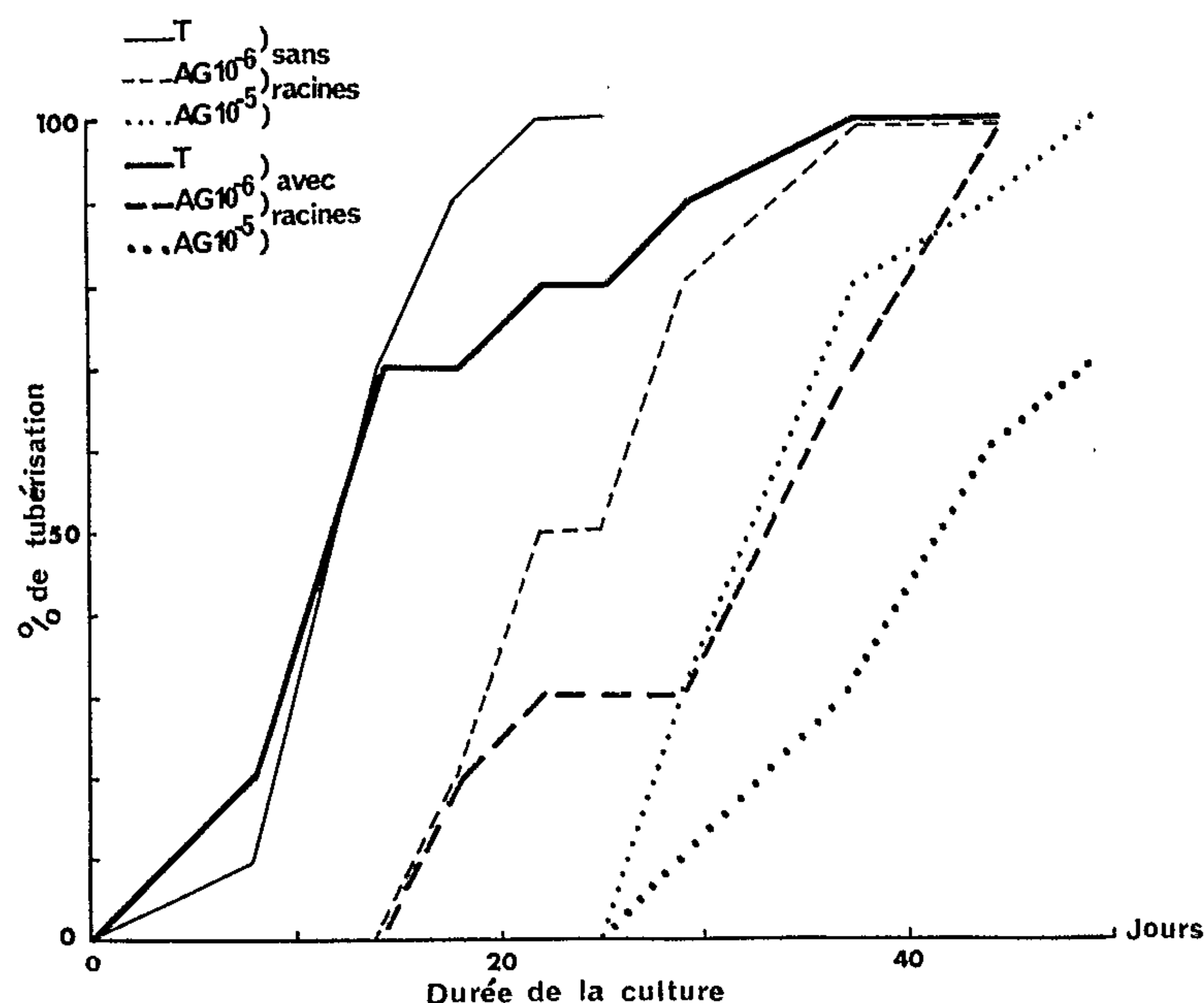


Fig. 2. — Action de l'acide gibbérellique (AG) sur la tubérisation de boutures pourvues ou non de racines.

D'après les résultats représentés sur la figure 1, on constate que les boutures traitées par l'acide indolylacétique (AIA) mais dépourvues de racines ont toutes tubérisé au même moment. Le phénomène s'est produit directement sur les germes et, dans quelques cas, sur de très courts stolons (0,5-1 cm). La légère différence de comportement qu'on constate dans le cas des boutures traitées par $2,5.10^{-5}$ d'AIA et ayant produit des racines est due au faible pouvoir rhizogène de cette auxine et au fait qu'elle n'augmente pas la précocité de la rhizogenèse.

Le comportement des boutures traitées par l'acide gibbérellique est tout à fait différent. On a confirmé d'abord, l'action retardatrice exercée sur la tubérisation [Tizio ([11])]; cette fois encore, le retard est en rapport avec la dose employée et l'effet retardateur des racines s'ajoute à celui provoqué par l'acide gibbérellique (AG) (*fig.* 2). Dans ce cas, les différences entre les boutures avec et sans racines sont particulièrement nettes. Il est vraisemblable que la gibbérelline a stoppé ou retardé le processus

d'incubation qui se produit dans les témoins et dans les boutures traitées par l'acide indolylacétique pendant la période qui s'écoule entre la mise en culture et l'apparition des racines.

TABLEAU I.

Action de l'acide indolylacétique et de l'acide gibbérellique sur le développement de boutures de Pomme de terre.

	Stolons primaires.		Stolons secondaires.			
	Nombre moyen par bouture.	Longueur (cm).	Nombre moyen par bouture.	Longueur (cm).	Longueur des tiges (cm).	Mode de tubérisation.
AG 10^{-6} sans racines........	1	3-5	0	0	21	Sur stolons primaires
AG 10^{-6} avec racines........	1	5-7	0	0	31-33	Id.
AG 10^{-5} sans racines........	1-2	15-20	3-5	5-7	28	Sur stolons primaires et secondaires
AG 10^{-5} avec racines........	1-2	12-18	3-5	4-6	30-32	Id.
AIA 10^{-5} sans racines........	0-1	0-1	0	0	16	Sur germes ou stolons très courts
AIA 10^{-5} avec racines........	0	0	0	0	16	Sur germes
AIA $2,5.10^{-5}$ sans racines........	0-1	0-1	0	0	16	Sur germes ou stolons très courts
AIA $2,5.10^{-5}$ avec racines........	0-1	0-1	0	0	17	Id.
Témoins sans racines........	0	0	0	0	15	Sur germes
Témoins avec racines........	0-1	0-1	0	0	16	Sur germes ou stolons très courts

Les résultats confirment [Tizio ([3])] que les auxines n'interviennent pas directement dans le mécanisme de la tubérisation. Ils démontrent aussi que l'acide gibbérellique contrôle la néoformation et la modalité de la croissance des stolons primaires et secondaires (tableau I). On observe, néanmoins, que leur apparition et leur vitesse de croissance sont ralenties au début, pendant la période de développement actif des racines. Par la suite, elles deviennent comparables à celle des boutures dépourvues de système radiculaire. On constate également qu'elles sont un facteur régulateur de la croissance des tiges (tableau I).

Il faut remarquer que n'importe quel bourgeon de la tige peut devenir un stolon à condition que des racines soient formées à partir des nœuds.

Leur nombre et la longueur qu'ils peuvent atteindre est en rapport avec l'importance du système radiculaire [Booth (2)]. Le même phénomène s'observe sur des plantes issues de tubercules traités par l'acide gibbérellique [Smeltzer et Mac Kay (7)]. Ces faits et les résultats de ce travail confirment que le facteur d'origine radiculaire qui intervient aussi dans le contrôle de la tubérisation [Tizio (9), (10)] pourrait être de nature gibbérellique. Il reste à savoir si ce même facteur détermine le comportement géotropique particulier caractéristique des stolons.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche scientifique et technique, Argentine.

(2) A. Booth, *J. Linn. Soc. London Bot.*, 56, 1959, p. 166.

(3) L. E. Gregory, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281.

(4) L. F. Lippert, L. Rappaport et H. Timm, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 132.

(5) Y. Okazawa, *Proc. Crop Sc. Soc. Japan*, 28, 1959, p. 129.

(6) L. Rappaport, L. F. Lippert et H. Timm, *Amer. Potato J.*, 34, 1957, p. 254.

(7) G. C. Smeltzer et D. C. Mac Kay, *Amer. Potato J.*, 40, 1963, p. 377.

(8) O. E. Smith et L. Rappaport, *Abstr. Meeting Am. Soc. Plant Physiol.* (A.A.A.S. Meetings, San Diego, Calif. U. S. A., 16-18 juin 1959).

(9) R. Tizio, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 428.

(10) R. Tizio, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1187.

(11) R. Tizio, *Comptes rendus*, 259, 1964 (à paraître).

(12) Solution minérale de White : $MgSO_4$, 360 mg/l; Na_2SO_4, 200 mg/l; $Ca(NO_3)_2$, 200 mg/l; KNO_3, 80 mg/l; KCl, 65 mg/l; NaH_2PO_4, 16,5 mg/l; $MnSO_4$, 4,5 mg/l; $ZnSO_4$, 1,5 mg/l; H_3BO_3, 1,5 mg/l; IK, 0,75 mg/l.

ENDOCRINOLOGIE. — *Rôle de la prolactine dans la survie en eau douce de* Poecilia latipinna *hypophysectomisé et arguments en faveur de sa synthèse par les cellules érythrosinophiles* η *de l'hypophyse des Téléostéens.* Note (*) de M. **John N. Ball** et Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'hypophysectomie abolit la survie en eau douce de *Pœcilia*; l'injection de prolactine ovine rétablit celle-ci. Chez l'animal intact, les cellules érythrosinophiles η de la *pars distalis* rostrale se dégranulent après passage en eau de mer; cette réponse se retrouve chez l'Anguille, ainsi qu'après un apport prolongé de prolactine. L'hypothèse de la synthèse d'une hormone similaire à la prolactine par les cellules η des Téléostéens est émise.

Pœcilia latipinna, Cyprinodonte, supporte normalement les transferts d'eau douce en eau salée, et inversement; il vit dans ces deux milieux et en eau saumâtre. Cependant, la vie en eau douce est liée à la présence de l'hypophyse : les sujets hypophysectomisés vivent parfaitement en eau de mer pure ou diluée (1,2 %), mais transférés en eau douce, ils présentent en 1 à 2 jours des symptômes de choc aigu, avec une hyponatrémie sévère qui entraîne la mort en quelques heures; remis en eau de mer diluée, en pleine phase de choc, ils récupèrent rapidement. Le même passage en eau douce d'un sujet intact provoque une chute beaucoup plus modérée du sodium plasmatique et l'animal continue à se nourrir et se comporter normalement. Si les animaux sont hypophysectomisés en eau douce, leur survie ne dépasse pas 3 jours, mais leur passage en eau de mer diluée permet leur récupération et assure leur survie (¹). Il est donc évident que l'hypophyse sécrète quelque(s) substance(s) essentielle(s) à la vie en eau douce.

Une autre espèce, *Pœcilia formosa*, présente un comportement similaire; l'expérimentation montre que la source du facteur de « survie en eau douce » (SED) n'est pas la neurohypophyse : un transplant ectopique d'hypophyse totale, dans lequel la neurohypophyse est déconnectée des centres hypothalamiques neurosécrétoires et a perdu son neurosécrétat, peut néanmoins assurer la survie en eau douce d'un animal greffé hypophysoprive (²). Le facteur SED est donc élaboré par l'adénohypophyse.

L'étude histologique de l'hypophyse de ces animaux soumis à des changements de salinité après des adaptations de durée variable montre des modifications très évidentes dans un seul type cellulaire (¹) suggérant l'idée que le facteur SED correspond vraisemblablement à une seule hormone, bien qu'il agisse évidemment en présence d'autres sécrétions adénohypophysaires. Il paraît élaboré par les cellules η rostrales de l'hypophyse et non par les autres catégories cellulaires précédemment identifiées par voie expérimentale [(¹), (³)].

Cet aspect de l'osmorégulation de *Pœcilia* est très similaire à celui de *Fundulus heteroclitus*, Cyprinodonte chez lequel l'hypophyse est aussi indispensable à la vie en eau douce; sa survie est assurée par une « prolactine » de Téléostéen [(4), (5), (6)]; ses cellules η rostrales sont les seules modifiées après une adaptation en eau douce (7). Le facteur SED paraît donc être une hormone de type prolactinique chez ces espèces. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons recherché si la prolactine ovine NIH permet la survie de *P. latipinna* quand il est hypophysectomisé en eau douce.

Les Poissons, femelles de 3 à 8 g, sont conservés en eau déchlorée avec un régime standard (mélange d'Aronson enrichi en iode) et un éclairement quotidien de 9 h, à 25 ± 1°C; ils sont hypophysectomisés par voie operculaire, l'hypophyse prélevée étant examinée à la loupe binoculaire afin de vérifier qu'elle est entière. Les animaux sont injectés quotidiennement, la première injection étant faite 1 à 2 h après l'hypophysectomie. Les 21 animaux opérés sont répartis en trois lots : l'un reçoit 0,01 ml de CMC (carboxyméthylcellulose-sodium à 1 % dans ClNa à 0,6 %); les deux autres reçoivent de la prolactine (20 ou 80 µg/g dans 0,01 ml dans la CMC). Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Lot.	Traitement.	Nombre d'animaux.	Durée (en h) entre l'hypophysectomie et l'apparition du choc aigu. Moyenne.	Variation.
I	CMC, 1 %	10	49	18- 69
II	Prolactine, 20 µg/g/jour	4	52	30- 69
III	Prolactine, 80 µg/g/jour pendant 4 jours seulement	7	224	190-243

Son examen montre qu'à faible dose (20 µg) la prolactine est inefficace, le stress apparaissant en eau douce après 2 jours environ, comme dans le lot I recevant CMC seule. Au contraire, les animaux recevant 80 µg/g/jour sont en parfait état au 4e jour; on cesse alors les injections tout en laissant les animaux en eau douce. Les symptômes de choc apparaissent beaucoup plus tardivement, 4 à 6 jours après la dernière injection de prolactine, soit 8 à 10 jours après l'hypophysectomie. La prolactine prolonge donc la survie en eau douce de 5 fois environ, et il n'y a pas de raison de supposer que la continuation des injections au-delà du 4e jour soit incapable d'assurer une survie plus longue.

Ces résultats et ceux des études cytologiques montrent que chez *Pœcilia* [(1), (3), (7)] et *Fundulus* [(4), (5), (6)], l'hypophyse assure la survie en eau douce par la sécrétion d'une hormone comparable à la prolactine dont le mode d'action est encore inconnu, mais une influence sur la structure rénale est signalée chez *Fundulus kansæ* (9). La dose minimale efficace chez *Pœcilia* est supérieure à celle de *Fundulus*. Ce fait peut refléter une

spécificité zoologique [10], mais aussi traduire l'influence de protéines étrangères, la prolactine utilisée étant d'origine ovine. Nous préciserons ultérieurement l'action de la prolactine chez *Pœcilia*, mais nous disposons de quelques données chez l'Anguille.

Rappelons que l'Anguille hypophysectomisée survit dans l'eau de Paris relativement riche en calcium [11]. Le transfert de l'animal intact en eau de mer s'accompagne d'une dégranulation des cellules η rostrales et de modifications de l'interrénal et des corpuscules de Stannius; les cellules corticotropes sont affectées, mais moins intensément que les cellules η. 28 Anguilles (19 intactes et 9 hypophysectomisées), de 50 à 90 g, sont injectées de prolactine ovine NIH à la dose de 1 mg/jour, pendant 1 à 50 jours. Ce traitement provoque une forte stimulation de l'axe hypophyso-thyroïdien et celle plus modérée de l'axe hypophyso-corticosurrénalien (interrénal et corpuscules de Stannius); après hypophysectomie, ces activations n'apparaissent pratiquement plus. Dans l'hypophyse, on note une dégranulation complète des cellules η, le noyau devenant clair avec une membrane peu chromophile et un nucléole à peine visible; le cytoplasme est parfois vacuolisé et l'activité mitotique, notable chez les témoins, a disparu (Olivereau, inédit). On sait qu'il n'existe pas de « feed-back » pour la prolactine chez les Mammifères, mais les données sont absentes chez les Vertébrés inférieurs, et chez *Xenopus*, les cellules acidophiles rostrales réagissent aussi par une chromophobie après 2 mois de traitement par la prolactine [12]. Il semble donc que ces signes involutifs après un apport de prolactine exogène constituent une preuve indirecte de l'élaboration d'une hormone similaire à la prolactine ovine par les éléments η de l'Anguille. Ils contiennent des groupes-SH dont la présence a été signalée dans les cellules à prolactine des Mammifères [13]. Le contrôle hypothalamique de cette fonction hypophysaire paraît voisin chez *Pœcilia* [2] et les Mammifères [14].

La sécrétion d'une hormone de type prolactinique, localisée dans les cellules η, paraît constituer un processus également présent chez d'autres Téléostéens, un test biologique permettant de déceler cette hormone dans l'hypophyse de diverses espèces [[15], [16]]; chez le Saumon de l'Atlantique et celui du Pacifique [[3], [17]], les cellules η présentent des variations de leur activité au cours des migrations amphibiotiques.

Nous avons évoqué le problème de la terminologie hypophysaire [[3],[18]]: divers auteurs [[15], [19]] considèrent que la partie rostrale de la glande constitue une région énigmatique propre aux Téléostéens, interprétation discutable. Outre les cellules η, aux propriétés tinctoriales similaires à celles des Mammifères [14], élaborant une substance voisine de la prolactine, la *pars distalis* rostrale contient aussi les cellules corticotropes expérimentalement identifiées chez diverses espèces [[20], [21]]; les cellules thyréotropes ont une localisation plus variable [[1], [3], [18]]. La zone proximale contient les éléments gonadotropes et somatotropes [[1], [18]].

La *pars distalis* complète (régions proximale et distale) de l'hypophyse des Téléostéens semble donc représenter l'homologue de la *pars distalis* des Vertébrés supérieurs.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) J. N. BALL, résultats inédits, 1964.

(2) J. N. BALL, M. OLIVEREAU, A. M. SLICHER et K. D. KALLMAN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1964 (sous presse).

(3) M. OLIVEREAU et J. N. BALL, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1964 (sous presse).

(4) C. E. BURDEN, *Biol. Bull.*, 110, 1956, p. 8-28.

(5) G. E. PICKFORD et J. G. PHILLIPS, *Science*, 130, 1959, p. 454-455.

(6) G. E. PICKFORD, Communication personnelle, 1964.

(7) J. N. BALL et G. E. PICKFORD, *Anat. Rec.*, 148, 1964, p. 358.

(8) G. E. PICKFORD, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 274-287.

(9) J. G. STANLEY et W. R. FLEMING, *Amer. Zoologist*, 3, 1963, p. 502.

(10) C. S. NICOLL et H. A. BERN, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1964 (sous presse).

(11) M. FONTAINE, O. CALLAMAND et M. OLIVEREAU, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 513.

(12) T. KERR, *IVe Symp. Internat. Endocrinol. Comp.*, Paris, 1964.

(13) R. J. BARRNETT, W. D. ROTH et J. SALZER, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 1047-1059.

(14) J. L. PASTEELS, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439-553.

(15) G. E. PICKFORD et J. W. ATZ, *The Physiology of the Pituitary Gland of Fishes*, New York Zool. Soc., New York, 1957.

(16) W. C. GRANT et G. E. PICKFORD, *Biol. Bull.*, 116, 1959, p. 429-435.

(17) M. OLIVEREAU, *Ann. Inst. Océanogr.*, 29, 1954, p. 95-296 et inédit.

(18) M. OLIVEREAU, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 3, 1963, p. 312-332; *Coll. Internat. C N R S*, 128, Cytologie de l'adénohypophyse, 1963, p. 315-329.

(19) J. M. DODD, *Techniques in Endocrine Research*, Eckstein et Knowles, 1963, p. 161; J. M. DODD et T. KERR, *Symp. Zool. Soc. London*, 9, 1963, p. 5.

(20) M. OLIVEREAU et J. N. BALL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3766.

(21) M. OLIVEREAU, *Z. Zellf. mikr. Anat.*, 63, 1964, p. 496-505.

(*Department of Zoology, University of Liverpool et Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique, Paris, 5e.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Inhibition de la synthèse de la réticulostimuline chez les souches lysogènes de* Corynebacterium *anaérobies.* Note (*) de M. **André-Romain Prévot**, Membre de l'Académie et Mlle **Huguette Thouvenot.**

Dans des travaux antérieurs réalisés à l'Institut Pasteur depuis 1952 [(1), (2)], il a été montré que les sept espèces de *Corynebacterium* anaérobies, pathogènes pour l'Homme et les animaux, injectées de façon répétées au Lapin par voie veineuse, produisaient chez ce dernier une réticulose aiguë plasmodiale, presque toujours mortelle. D'autre part, 12 % environ des Corynebactérioses humaines, en particulier les formes septicémiques, évoluent tardivement vers une réticulohémopathie maligne : réticulose maligne, lymphogranulomatose maligne, lymphomatose, lymphosarcome, réticulosarcome, plasmocytome et même leucémie et leucose (3). Il était donc logique de supposer que ces anaérobies microaérophiles synthétisent une substance ayant une affinité intense et réciproque pour le SRE, susceptible d'amener une multiplication pathologique des cellules des lignées réticulocytes-lymphocytes-histiocytes comme cela a été constaté par de multiples examens histologiques.

Cette substance n'est pas liée à l'état de survie de ces bactéries puisque le chauffage et le formolage ne la détruisent pas : les lapins inoculés avec des microbes formolés meurent de réticulose aiguë dans les mêmes délais que ceux qui ont reçu des microbes vivants (2).

Le problème de la nature de cette substance a subi une orientation nouvelle quand en 1963 [(4), (5)] a commencé l'étude quantitative de son activité sur le SRE; cette étude a été réalisée par la méthode de Halpern et Biozzi (étude cinétique de l'élimination du carbone colloïdal en fonction du poids de microbes injectés, compte tenu du poids de l'animal et du poids de ses organes).

De cette étude, il résulte que la souche 936 B de *Corynebacterium parvum*, comparée avec tous les autres stimulants du SRE, était de beaucoup la plus active, ses coefficients K et α étant très supérieurs à tous les autres jusqu'ici connus.

Plus récemment, Prévot et Tran Van Phi (6) ont montré que la propriété de synthétiser la réticulostimuline n'est pas l'apanage exclusif de la souche 936 B de *C. parvum*, elle est également synthétisée par *C. anaerobium*, *C. granulosum*, *C. liquefaciens*, *C. avidum*, *C. diphteroides*, *C. pyogenes*, *C. acnes* et *Propionibacterium pentosaceum*. Dans ce dernier travail, une souche de *C. anaerobium* isolée d'un ganglion de maladie de Whipple s'est même montrée plus active que la souche 936 B.

La réticulostimuline est donc une substance de groupe. Les essais de fractionnement des bactéries qui la synthétisent, en vue de sa purification,

entrepris par R. Tinelli, n'ont pas encore donné de réponse au problème de sa nature chimique. Aussi, toute donnée nouvelle concernant sa synthèse est susceptible de faire progresser sa connaissance. Si le travail actuel est axé sur la recherche d'une relation possible entre la lysogénie et la synthèse de la réticulostimuline, c'est que trois raisons nous ont poussés dans cette voie :

1° Chez *Corynebacterium diphtheriæ*, il y a une relation qualitative et quantitative entre la lysogénie et la toxinogenèse;

2° Après la découverte par Carrère et Mandin d'un premier phage lysant certaines souches de *Corynebacterium* anaérobies, nous avons découvert cinq autres phages actifs contre ces bactéries, ce qui nous a permis d'ébaucher leur lysotypie (1);

3° La lyse phagique des souches pathogènes n'empêche pas celles-ci de provoquer la réticulose aiguë mortelle du lapin (2).

Les expériences constituant la partie expérimentale de cette Note ont été poursuivies avec la même technique que précédemment et en utilisant la même souche de souris Swiss de l'élevage du C. N. R. S. de Gif-sur-Yvette.

Les coefficients K et α de nos souches lysogènes ont été calculés par les formules classiques d'Halpern et Biozzi comme dans nos travaux antérieurs :

$$K = \frac{\log C_1 - \log C_2}{t_2 - t_1}; \qquad \alpha = \sqrt[3]{K} \times \frac{P_c}{P_0}.$$

Première série d'expériences. — Nous avons préparé des corps microbiens chauffés 1 h à 60° et formolés à 2 ‰ venant des souches naturellement lysogènes suivantes : *C. granulosum* 1453, *C. liquefaciens* 889, *C. anaerobium* 1399 et 1462, *C. acnes* P 606, et avons préparé des souris par une injection intraveineuse de 600 µg (en poids sec). La mesure de la stimulation a été faite 4 jours après, comparativement avec des souris témoins non stimulées et des souris témoins stimulées par une préparation analogue de *C. parvum* 936 B.

Voici les résultats (chaque chiffre étant la moyenne trouvée sur des lots de cinq souris) :

Souches lysogènes.	Témoins non stimulés.		Témoins stimulés par 936 B.		Souris préparées avec les souches lysogènes.	
	K.	α.	K.	α.	K.	α.
1453........	0,010 à 0,015	4,10 à 4,57	0,048 à 0,052	5,30 à 5,87	0,014	4,18
889........	»	»	»	»	0,016	5,23
P 606.......	»	»	»	»	0,018	4,52
1399........	»	»	»	»	0,014	3,97
1462........	»	»	»	»	0,044	5,32

Interprétation. — Les souches lysogènes 1453, 889, P 606, 1399 ne possèdent aucune trace de réticulostimuline. La souche 1462 est active, mais moins que la souche 936 B; or elle produit environ 1000 fois moins de particules phagiques que les quatre précédentes. D'autre part, elle est restée sensible aux phages 889, P 606 et 1399. Nous pouvons donc interpréter les résultats de cette expérience en disant que la lysogénie spontanée (naturelle) semble incompatible avec la synthèse de la réticulostimuline, et ceci proportionnellement à l'intensité de sa capacité de produire des particules phagiques.

Deuxième série d'expérience. — Nous avons fait agir les phages 1452, 1453, 889, P 606, 1399 sur la souche sensible de *C. parvum* 936 B et avons obtenu des cultures secondaires avec lesquelles nous avons préparé de la même façon des suspensions chauffées, formolées. Les mêmes opérations ont été faites sur des lots de souris de même importance. Les témoins non stimulés ont été faits comme précédemment :

	Témoins non stimulés.		*C. parvum* 936 B. Cultures secondaires.	
Phages.	K.	α.	K.	α.
1452	0,08	4,04	0,014	4,28
1453	0,08	4,04	0,014	4,14
889	0,013	5,33	0,014	4,19
P 606	0,013	5,33	0,014	4,09
1399	0,014	4,53	0,015	4,33

Interprétation. — Les cultures secondaires sont incapables de synthétiser la réticulostimuline.

Troisième série d'expériences. — Nous avons soumis des corps microbiens de *C. parvum* 936 B suspendus dans un bouillon VF neuf, à la lyse phagique par le phage n° 1399. Ce lysat a été chauffé et formolé comme précédemment et a servi à préparer des souris. Celles-ci ont été soumises au titrage habituel comparativement avec des souris préparées, les unes avec du bouillon VF formolé, les autres avec une suspension normale de corps microbiens de 936 B. Voici le résultat de cette expérience :

Bouillon VF formolé.		936 B témoin.		Lysat 936 B × 1399.	
K.	α.	K.	α.	K.	α.
0,013	4,70	0,033	5,07	0,014	4,56

Interprétation. — La souche réticulostimulante 936 B a perdu tout pouvoir de stimulation après la lyse phagique.

Conclusions. — 1° La lysogénie des souches de *Corynebacterium* anaérobies semble incompatible avec la synthèse de la réticulostimuline par ces souches.

2° Les cultures secondaires ne sont pas réticulostimulantes.

3° Le lysat phagique d'une souche réticulostimulante n'est pas stimulant. Ce dernier point semble s'opposer avec la constatation faite en 1958 ([2]) que le lysat phagique tue les lapins dans les mêmes délais et avec les mêmes lésions histologiques que les souches normales.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) A.-R. Prévot, J. Levaditi, P. Tardieu et O. Nazimoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 537.

([2]) A.-R. Prévot, J. Levaditi, O. Nazimoff et H. Thouvenot, *Ann. Inst. Pasteur*, 94, 1958, p. 405.

([3]) A.-R. Prévot, *Erg. Mikr. Immun. Exp. Ther.*, 33, 1960, p. 1.

([4]) A.-R. Prévot, B. Halpern, G. Biozzi et coll., *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 13.

([5]) B. Halpern, G. Biozzi, A.-R. Prévot, C. Steiffel, D. Mouton, J.-C. Morard, Y. Bouthillier, C. Decreusefond, *J. R. E. Soc.*, 1, 1964, p. 77.

([6]) A.-R. Prévot et J. Tran Van Phi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4619.

([7]) A.-R. Prévot, H. Thouvenot, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 966.

(*Institut Pasteur, Service des Anaérobies.*)

BIOPHYSIQUE. — *Résonances piézoélectriques de la cytidine, de l'adénosine, de la désoxyuridine et d'un monocristal de cytosine.* Note (*) de MM. **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Georges Déjardin.

Des résonances d'origine piézoélectrique, signalées dans une Note précédente (1), ont été décelées, à l'aide d'un oscillateur à superréaction, pour certains composants des acides nucléiques, la purine, la cytosine et divers nucléosides. L'étude complète, dans les mêmes conditions, des nucléosides du DNA et du RNA a permis de mettre en évidence la piézoélectricité de nouvelles substances à l'état de *poudres microcristallines*. Il s'agit de la cytidine (3-β-D-ribofuranosidocytosine), de l'adénosine (9-β-D-ribofuranosidoadénine) et de la désoxyuridine [3-β-D-(2′-désoxy)-ribofuranosidouracile]. Des portions de spectres sont représentées par les figures 1, 2 et 3, f_D étant la fréquence de découpage.

Il est maintenant possible de se prononcer sur la piézoélectricité des bases puriques et pyrimidiques et des nucléosides correspondants. Parmi les bases, seules la purine et la cytosine [(1), (2)] donnent des spectres de résonances (la pyrimidine est liquide à la température ambiante). Dans le tableau général suivant, les produits dont le nom est *en italique* sont ceux dont on a constaté la piézoélectricité, aucun effet de cette nature n'ayant été observé avec les autres.

Bases.		Nucléosides du 2 D-désoxyribose.	Nucléosides du ribose.
Puriques	*Purine*	–	–
	Adénine	*Désoxyadénosine*	*Adénosine*
	Guanine	Désoxyguanosine	Guanosine
Pyrimidiques	*Cytosine*	Désoxycytidine	*Cytidine*
	Thymine	*Thymidine*	–
	Uracile	*Désoxyuridine*	*Uridine*

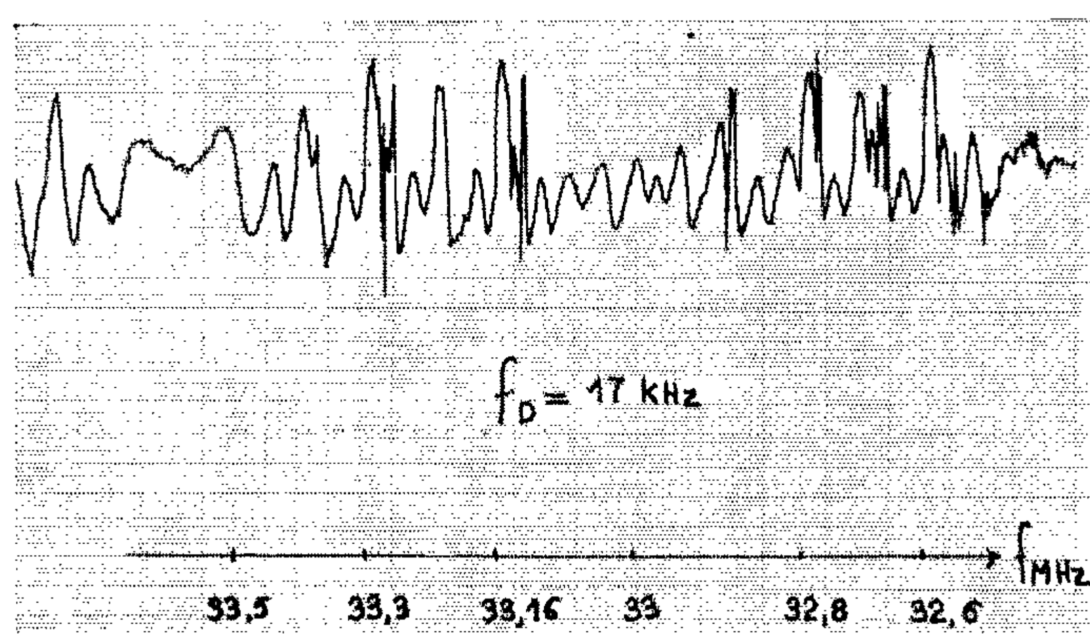


Fig. 1. — Cytidine.

L'obtention de spectres comportant de très nombreux « pics » dans une gamme étendue de fréquences est liée au découpage de l'oscillation H. F., mais aussi au fait que chaque grain de la poudre apporte sa contribution : on relève la somme des résonances individuelles de chaque grain.

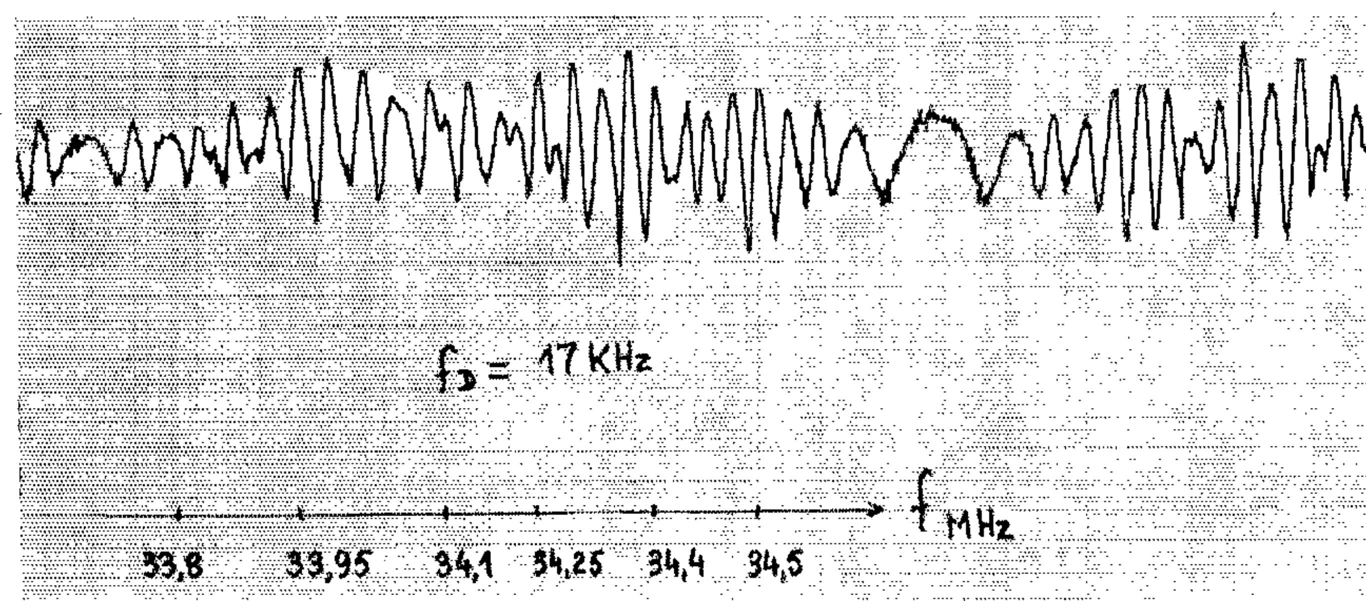


Fig. 2. — Adénosine.

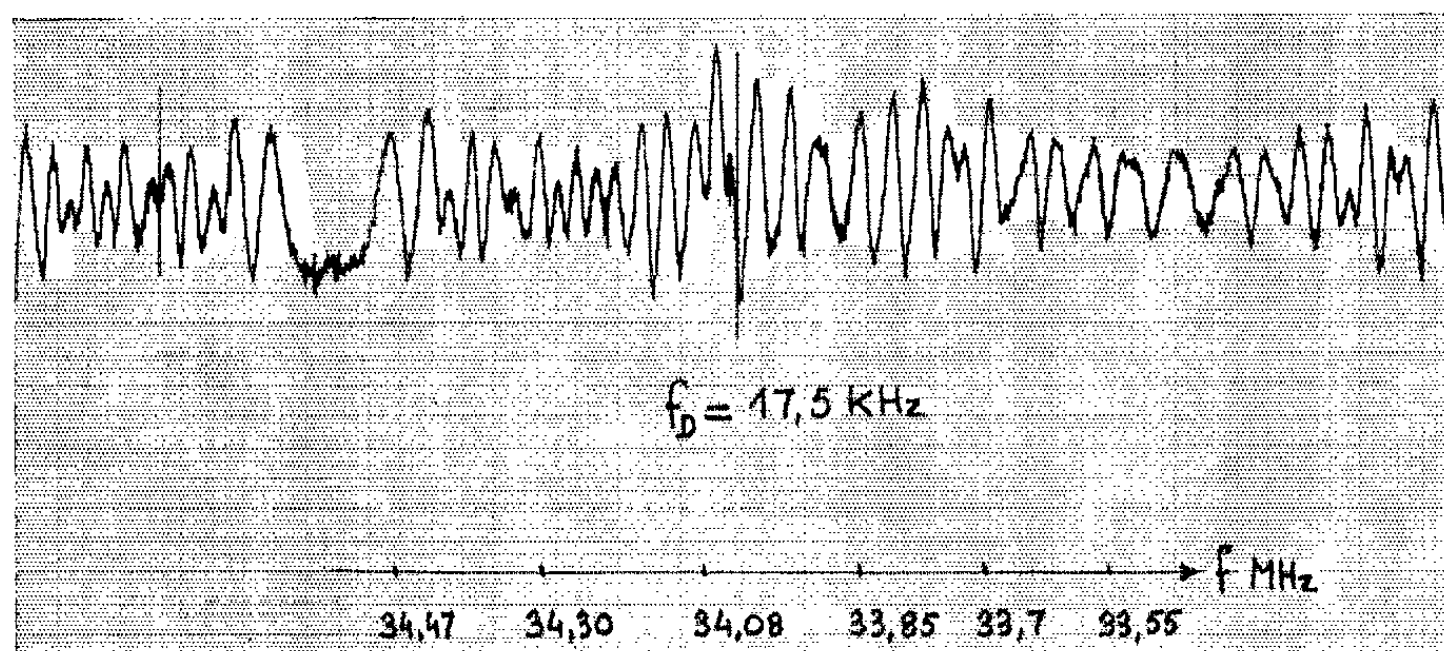


Fig. 3. — Désoxyuridine.

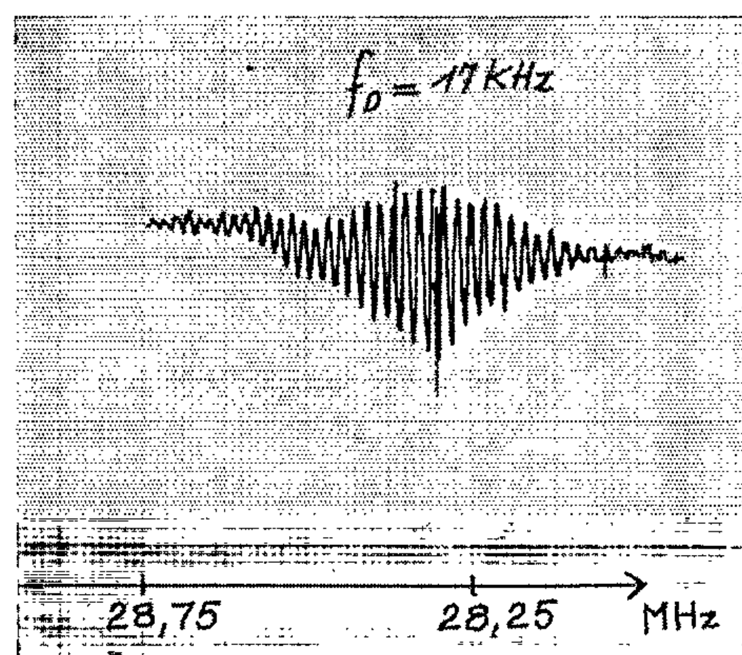


Fig. 4.

Nous l'avons vérifié, dans le cas de la cytosine, en étudiant un petit monocristal parallélipipédique de 2 mm de longueur, 0,4 mm de largeur et 0,18 mm d'épaisseur. Un examen aux rayons X a montré que l'axe *b* du cristal est dans un plan parallèle à ses plus grandes faces. Le monocristal était inséré entre deux plateaux formant condensateur, l'axe *b* étant parallèle aux armatures. Il n'y a plus alors de spectre étendu; la figure 4 montre la structure du pic obtenu.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) G. Mesnard et D. Vasilescu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3373.

(2) M. Read et J. Duchesne, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1724.

(Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.)

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Considérations sur les mécanismes de contrôle de la synthèse des protéines.* Note (*) de M. **Emanoil Barbu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les gènes de régulation détermineraient la structure d'enzymes. Ces enzymes agiraient dans des réactions conduisant à la formation de substances dénommées « freinateurs ». Les freinateurs seraient des inhibiteurs allostériques et des répresseurs d'enzymes. Le mode d'action des freinateurs et des inducteurs serait comparable.

L'étude des interactions spécifiques entre acides nucléiques et anticorps anti-DNA [1] ou anti-RNA [[2], [3], [4]] nous a conduit à émettre des doutes sur l'existence d'un répresseur, soit acide ribonucléique [5], soit protéine [6] pouvant réagir spécifiquement, d'une part avec un segment de DNA [l'opérateur [5]] et, d'autre part, avec des métabolites (inducteurs ou corépresseurs). Par voie de conséquence, il paraît également difficile de concevoir que l'opérateur soit un segment de DNA (situé avant le promoteur) qui ne serait pas copié par la DNA-RNA polymérase (transcriptase) et qui interviendrait uniquement dans le contrôle de la synthèse du messager de l'opéron adjacent [7].

Si le répresseur et l'opérateur n'étaient pas tels qu'ils ont été définis [6], les métabolites (inducteurs et corépresseurs) pourraient ne pas intervenir en premier lieu au niveau du DNA. La vitesse de synthèse du RNA messager ne serait donc pas le premier déterminant de la vitesse de synthèse d'une protéine.

Dans ce cas, il ne semble exister d'autre possibilité que celle de faire intervenir les inducteurs et les corépresseurs au niveau de l'édification des molécules protéiques. Ce que nous essayons de réaliser ici en faisant les suppositions suivantes :

1. *La transcription.* — La synthèse du RNA messager par la transcriptase ne commencerait qu'à partir de certains points du chromosome [7] (promoteurs) et continuerait toujours dans la même direction. Le segment de DNA compris entre deux promoteurs correspondrait à un opéron [5]. La transcription pourrait être arrêtée, comme nous le proposerons plus loin, ou continuer jusqu'au prochain promoteur rencontré par l'enzyme le long du DNA. De plus, de nouvelles transcriptions pourraient être initiées sur le même opéron, avant la fin de la première.

2. *La lecture* (l'enchaînement spécifique des acides aminés) commencerait dès le début de la synthèse de chaque RNA messager et se poursuivrait en même temps que celle-ci. De ce fait, au début de la transcription, le gène (le DNA), la transcriptase, le messager (encore très court), le ribosome et la première chaîne peptidique en voie de formation seraient liés et très proches l'un de l'autre, ce qui nous permettra d'envisager certaines interactions entre eux.

La lecture du messager pourrait être arrêtée par des produits du métabolisme que nous appellerons freinateurs et qui agiraient par interaction spécifique avec la chaîne peptidique nouvellement synthétisée.

L'arrêt de la lecture du messager entraînerait l'arrêt de la transcription tandis que la marche non entravée permettrait l'avancement de la transcriptase le long du DNA et, de ce fait, l'initiation de nouvelles transcriptions sur le même opéron et avant la fin de la première. Notons que la lecture d'un messager détaché du chromosome, ou bien l'arrêt de cette lecture n'auraient aucune répercussion sur la transcription.

3. *Les gènes* R *de régulation* seraient identiques aux autres gènes, ils détermineraient la structure d'enzymes R. Ces enzymes seraient engagées dans des réactions conduisant à la formation de certains constituants (freinateurs) agissant généralement sur la première chaîne peptidique d'un opéron, pour laquelle ils seraient des ligants spécifiques. Dans le cas d'un opéron déterminant les enzymes responsables de la synthèse d'un acide aminé, celui-ci est un inhibiteur allostérique de la première enzyme de l'opéron ([8]). Il serait un ligant de l'une des chaînes peptidiques de cette enzyme, chaîne différente de celle qui supporte le site de l'activité enzymatique. En outre, dans certains cas, l'acide aminé peut exercer une légère répression de la synthèse des enzymes de l'opéron ([9]). Mais, lorsque sous l'action de l'enzyme R correspondante, l'acide aminé se trouverait lié à un autre constituant encore inconnu, il deviendrait un freinateur. Son site d'action serait la même chaîne peptidique de la première enzyme de l'opéron, chaîne qui est le site de l'interaction avec l'acide aminé.

Dans le cas de la régulation de la synthèse de la β-galactosidase nous ne connaissons pas non plus la nature de la substance synthétisée par l'enzyme R qui correspondrait au gène de régulation R (ce gène est généralement dénommé *i*). Cette substance, qui jouerait le rôle de freinateur, serait un ligant spécifique d'une chaîne peptidique de la molécule de β-galactosidase, probablement celle qui est synthétisée en premier. Cette chaîne serait différente de celle qui supporte le site actif de la β-galactosidase.

Dans le cas de la régulation de la synthèse de la phosphatase alcaline, les deux enzymes déterminées par les gènes R_1 et R_2 ([10]) contribueraient successivement à l'édification du freinateur.

4. *Les mutations* O^c ([5]) interviendraient dans le segment de DNA qui détermine la structure de la chaîne peptidique qui présenterait des interactions avec le freinateur. Les modifications de la structure primaire de cette chaîne élimineraient ses interactions avec le freinateur, mais seraient assez limitées pour permettre celles que cette chaîne réalise avec les autres chaînes peptidiques de la molécule, donc l'édification de l'enzyme active.

La suppression ou la diminution des interactions des chaînes peptidiques avec le freinateur permettrait à la lecture du messager de se

poursuivre normalement, ce qui entraînerait la continuation de la transcription ainsi que l'initiation de nouvelles transcriptions.

5. *Les inducteurs* seraient des inhibiteurs allostériques, et parfois même des répresseurs, pour les enzymes de régulation R. Le comportement des divers allèles du gène i de régulation de la synthèse de la β-galactosidase s'interpréterait ainsi : *a.* Les mutants i^- produiraient de la β-galactosidase par manque d'enzyme R active capable de former le freinateur; *b.* Les souches i^+ ne produisent de la β-galactosidase qu'en présence d'un inducteur. Celui-ci exercerait une inhibition allostérique de l'enzyme R déterminée par le gène i. De ce fait, il ne se synthétiserait plus de freinateur, tandis que le freinateur déjà synthétisé serait consommé par d'autres réactions métaboliques et dilué au cours de la croissance. La synthèse de la β-galactosidase ne serait ainsi plus entravée; *c.* Les mutations i^s [6] intéresseraient la chaîne peptidique responsable de l'interaction avec l'inducteur, laquelle est différente de celle qui supporte le site actif de l'enzyme R. De ce fait, l'enzyme R garderait son activité, mais ne serait plus soumise à l'inhibition allostérique par les inducteurs. Elle synthétiserait le freinateur de la β-galactosidase en présence d'inducteurs; *d.* L'enzyme R synthétisée par les mutants i^{st} [11] aurait les caractères de l'enzyme des mutants i^s, mais en plus elle serait instable à des températures relativement peu élevées 40 à 43°C auxquelles elle ne synthétiserait pas le freinateur.

De la même façon, pourrait s'interpréter le comportement des mutants du gène C_1, du phage λ [12]. Le gène C_1 déterminerait la structure d'une enzyme R. Cette enzyme synthétiserait un freinateur agissant probablement sur la duplicase (DNA-polymérase) du phage λ. L'enzyme R pourrait subir une inhibition allostérique par un produit formé lors de l'irradiation ultraviolette. Les mutants ind^- ne seraient pas sensibles à cette inhibition. Les mutants clairs correspondraient à un manque d'enzyme R. Les mutants du type C_1 857 formeraient une enzyme R thermosensible. Les mutants ind^- C_1 857 seraient comparables aux mutants i^{st} pour la nature des modifications de l'enzyme R.

6. *Les freinateurs* seraient des substances chimiquement semblables aux inducteurs. En effet, nous avons supposé que les inducteurs exerçaient leur action en inhibant et en réprimant une enzyme (l'enzyme R). Donc, la même substance qui serait un freinateur pour une première enzyme, serait un inducteur pour une deuxième enzyme normalement réprimée par le produit de l'activité de la première enzyme.

Une situation semblable a été observée dans le cas de l'arginine [13] qui serait inducteur pour une enzyme et répresseur pour une autre.

La β-galactosidase transformerait le lactose par transgalactosidation en un inducteur actif [6]. Celui-ci serait, selon notre interprétation, le freinateur de l'enzyme R déterminée par le gène i. Donc, le gène Z de la β-galactosidase serait le gène de régulation de l'enzyme R. Un contrôle réciproque jouerait ainsi entre ces deux enzymes.

Nous retrouvons une interdépendance entre les diverses enzymes pour leur vitesse de synthèse, analogue à celle existant pour leurs activités dans la retroinhibition (feed back inhibition).

La quantité de freinateur, sa stabilité et les interactions avec les autres métabolites interviendraient également dans ce contrôle. Le freinateur de la phosphatase alcaline serait métaboliquement moins stable ([14]) que celui de la β-galactosidase ([11]). Ceci permettrait d'interpréter l'effet contraire de la chloromycétine sur la synthèse de ces deux enzymes : La synthèse de la phosphatase serait augmentée ([15]), car la vitesse de destruction du freinateur serait plus grande que sa production par un taux réduit d'enzyme R. La synthèse de la β-galactosidase serait au contraire réduite dans des zygotes Hfr$i^+Z^+/F^-i^-Z^-$ ([16]), car le peu d'enzyme R synthétisée avant l'addition de l'antibiotique continuerait à former du freinateur. Celui-ci insuffisant au moment de l'addition de la chloromycétine, s'accumulerait par la suite et, étant relativement stable, agirait après l'enlèvement de l'antibiotique.

7. *La polarité* ([5]) et les diverses hypothèses formulées pour l'interpréter [la modulation ([9])] ne sont pas en contradiction avec le modèle envisagé ici, dans la mesure où elles font intervenir le contrôle de la synthèse protéique au niveau de la lecture du messager.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) E. Barbu, M. Seligmann et M. Joly, *Ann. Inst. Pasteur*, 99, 1960, p. 695.
(2) E. Barbu et J. P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1166.
(3) E. Barbu, G. Quash et J. P. Dandeu, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 849.
(4) J. P. Dandeu, G. Quash et E. Barbu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3932.
(5) F. Jacob et J. Monod, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 193.
(6) C. Willson, D. Perrin, M. Cohn, F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 582.
(7) F. Jacob, A. Ullman et J. Monod, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3125.
(8) J. Monod, J. P. Changeux et F. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 6, 1963, p. 306.
(9) B. N. Ames et P. E. Hartman, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 349.
(10) A. Garen et H. Echols, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 48, 1962, p. 1398.
(11) A. Novick, E. S. Lennox et F. Jacob, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 397.
(12) R. Sussman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1517.
(13) D. F. Bacon et H. Vogel, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 437.
(14) J. Gallant et R. Stapleton, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 431.
(15) J. Gallant et R. Stapleton, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 442.
(16) A. B. Pardee et L. S. Prestidge, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 545.

(Institut Pasteur, Paris.)

BIOCHIMIE. — *Glycopeptides issus de la thyroglobuline.* Note (*) de M. Claude Cheftel, Mlle Simone Bouchilloux et M. Serge Lissitzky, transmise par M. Jean Roche.

La nature et le nombre des motifs glucidiques de la thyroglobuline de mouton sont déterminés après hydrolyse par la pronase. L'étude de glycopeptides séparés par électrophorèse indique une hétérogénéité des motifs glucidiques non dialysables.

La thyroglobuline (TG) est une glycoprotéine qui contient environ 8,5 % d'hydrates de carbone. Des études récentes [(1), (2)] ont établi la composition en glucides de la molécule et indiqué l'existence de deux types de motif glucidique, séparables par dialyse, sous forme de mélanges de glycopeptides, après hydrolyse de la TG par la pronase. La nature et la composition de ces motifs ont été également suggérées.

La présente Note décrit la séparation des glycopeptides de la TG ainsi que l'analyse des mieux purifiés d'entre eux.

2 g de TG de mouton (3), en solution dans 300 ml de bicarbonate d'ammonium 0,04 M, sont hydrolysés par 2,5 % de pronase (protéase de Streptomyces, Sigma) pendant 60 h. Une dialyse (tube Visking 23/32) de 5 jours est faite contre de l'eau puis, pour le non dialysable, contre de l'acétate d'ammonium 0,05 M et de l'eau. La fraction dialysable est concentrée à sec, et reprise par l'eau. Le tableau I indique pour les deux fractions obtenues la composition en glucides combinés par rapport à la TG initiale.

Tableau I.

Répartition des glucides après hydrolyse par la pronase [en g (*) pour 100 g de TG].

	Acide sialique (**) (4).	Sucres neutres (5).	N-acétyl-glucosamine (***).	Total.
TG	1,4	4,4	2,9	8,7
Non dialysable	1,4	3,6	2,3	7,3
Dialysable	0,0	0,75	0,31	1,06

(*) Calculés en utilisant les P. M. des résidus.

(**) Acide N-acétylneuraminique.

(***) Hydrolyse optimale HCl, 2 N, 100°, 5-8 h. Passage sur autoanalyseur Technicon (microcolonnes) comme pour les acides aminés.

Des estimations semi-quantitatives [hydrolyse par HCl, N ou 4 N, puis chromatographie sur papier et révélation par $AgNO_3$ ammoniacal (6)] indiquent la présence de fucose, galactose, mannose et glucosamine dans la fraction non dialysable, qui seule contient l'acide sialique, et de mannose et glucosamine dans la fraction dialysable.

La fraction non dialysable, homogène à l'ultracentrifugation, de P. M. voisin de 3 500 (méthode de Svedberg) est constituée presque exclusivement

de glycopeptides. La composition en acides aminés [(7), (8)] exprimés en résidus/mole est la suivante : Asp, 1,20; Thr, 0,36; Ser, 0,53; Glu, 0,46; Pro, 0,62; Gly, 0,64; Ala, 0,41; Val, 0,28; 1/2 Cys, 0,15; Met, 0,01; Ileu, 0,08; Leu, 0,08; Tyr, 0,08; Phe, 0,06; Lys, 0,05; His, 0,06 et Arg, 0,09 (total : 17 %). L'exclusion du Sephadex G 25 (9) équilibré en acide acétique 0,1 N confirme que le P. M. est au moins égal à 3 500. La présence, sous la partie descendante du pic de sucres neutres, d'un pic d'absorption à 280 mμ, traduit l'hétérogénéité des acides aminés combinés. L'électrophorèse sur papier (10) (pH 3,6, 2 500 V, 100 mn) donne 10 taches positives au réactif de Schiff et à la ninhydrine. L'élution à l'eau des zones d'un papier non révélé permet d'obtenir quelques milligrammes de ces glycopeptides. Chacune des fractions isolées conserve la même mobilité lors d'une nouvelle électrophorèse. Des analyses montrent : 1° que le rapport sucres neutres/glucosamine n'est pas constant; 2° que la mobilité électrophorétique dépend largement du taux, variable, d'acide sialique (il a été vérifié que les traitements antérieurs ne libèrent que des quantités minimes d'acide sialique); 3° que les résidus d'acides aminés sont en nombres fractionnaires, indiquant des mélanges de glycopeptides. Les glycopeptides précédents ou la fraction non dialysable sont chauffés à 80° en HCl, 0,01 N pendant 1 h, ce qui libère exclusivement et en totalité l'acide sialique. Par électrophorèse dans les conditions précédentes, 8 glycopeptides désialisés sont identifiés et isolés (déplacement général vers la cathode; une zone homogène avant désialisation donne de 1 à 7 glycopeptides désialisés). La composition en acides aminés indique maintenant que plusieurs d'entre eux sont bien purifiés. L'un d'eux contient seulement un résidu d'acide aspartique par mole. (Cet acide aminé, toujours présent en forte proportion, semble constituer le lien entre les unités glucidiques et la partie protéique de la TG.) Le rapport moléculaire sucres neutres/glucosamine demeure variable (de 1,8 à 3,8) (tableau II).

TABLEAU II.

Composition de quelques glycopeptides (*).

	Asp.	Ser.	Glu.	Pro.	Gly.	Ala.	Val.	1/2 Cys.	Arg.	Sucres neutres.	NAG (****).
B (**)...	1	–	1,15	–	1,10	–	–	–	1,00	12,6	4,10
E (**)...	1	–	–	–	–	–	–	–	–	9,5	4,20
F (**)...	2	–	1,06	–	–	1,06	–	–	–	7,8	2,16
e_6 (***)...	2	1,28	–	–	1,64	–	–	1,02	–	10,0	1,94
e_7 (***)...	2	0,88	–	0,66	0,64	1,24	0,78	0,66	–	8,8	2,32

(*) Résultats exprimés en nombre de résidus, Asp étant pris égal à 1 ou 2 pour tenir compte de tous les acides aminés présents.

(**) Glycopeptides non dialysables désialisés, isolés par électrophorèse.

(***) Pour les glycopeptides dialysables e_6 et e_7, sucres neutres = mannose. Probablement à cause d'une mauvaise séparation de ces glycopeptides, on observe une différence du rapport moléculaire mannose/glucosamine entre les tableaux I et II.

(****) NAG : N-acétylglucosamine.

La fraction dialysable est débarrassée de la plupart des acides aminés et des peptides de la TG par chromatographie sur papier [72 h, *n*-propanol-acide acétique-eau ([11])]. A l'origine une zone de 5 cm contient la totalité du mannose et de la glucosamine ([12]). Après élution, une séparation en 2-3 glycopeptides est obtenue par électrophorèse. Deux d'entre eux sont analysés (tableau II).

Une hydrolyse acide (HCl) graduelle de la fraction non dialysable libère successivement l'acide sialique, le fucose, le galactose et enfin la N-acétylglucosamine et le mannose ensemble. Après le départ du galactose, la fraction devient dialysable. Ces résultats sont compatibles avec le schéma d'unité glucidique non dialysable à quatre branchements proposé par Spiro ([2]). Des estimations semi-quantitatives indiquent que ces unités contiendraient en moyenne autant de résidus de galactose que de mannose ou de glucosamine. Un résidu de fucose serait toujours présent. Le nombre de résidus d'acide sialique, calculé par ailleurs, varie entre 0 et 4.

Conclusions. — A partir de la composition en glucides des glycopeptides purifiés, des P. M. moyens de 1 700 et 3 000 peuvent être calculés pour les motifs glucidiques dialysables et non dialysables respectivement (sans acides aminés). Ces valeurs et le tableau I permettent de calculer le nombre probable et la composition moyenne des motifs glucidiques par sous-unité de TG (P. M. 325 000); huit motifs contiendraient chacun 1,9 résidus d'acide sialique, 9,1 de sucres neutres et 4,6 de N-acétylglucosamine, deux motifs seraient constitués chacun de 7,5 résidus de mannose et 2,5 de N-acétylglucosamine.

Les glycopeptides analysés diffèrent les uns des autres par leurs parties peptidique et glucidique. Une hétérogénéité des unités glucidiques non dialysables est observée, qui pourrait s'expliquer par des différences entre animaux ou par synthèse incomplète de ces unités.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) R. G. Spiro et M. J. Spiro, *Feder. Proc.*, 22, 1963, p. 538.
([2]) R. G. Spiro, *New England Journal of Medicine*, 269, 1963, p. 566 et 616.
([3]) N. Ui et O. Tarutani, *J. Biochem.* (Tokyo), 50, 1961, p. 508.
([4]) L. Warren, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.
([5]) R. J. Winzler, *Methods of Biochemical Analysis*, Interscience, New York, 2, 1955, p. 290.
([6]) I. Smith, *Chromatographic and Electrophoretic Techniques*, Interscience, New York, 1, 1960, p. 246.
([7]) K. A. Piez et L. Morris, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.
([8]) S. Moore et W. Stein, *Methods in Enzymology*, Acad. Press, New York, 6, 1963, p. 819.
([9]) P. V. Narasimha Murthy, E. Raghupathy, S. Abraham et I. L. Chaikoff, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 14, 1964, p. 514.
([10]) A. M. Katz, M. J. Dreyer et C. B. Anfinsen, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2897.
([11]) S. Kamiyama et K. Schmid, *Biochim. Biophys. Acta*, 58, 1962, p. 80.
([12]) C. J. M. Rondle et W. T. J. Morgan, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 586.

(*Laboratoire de Biochimie médicale,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille.)

IMMUNOLOGIE. — *Sur un nouveau modèle de mesure de l'action anti-inflammatoire de diverses substances thérapeutiques.* Note de MM. **Pierre Lallouette, Rémy Richou** et Mme **Nicole Mantel**, transmise par M. Clément Bressou.

L'intérêt de la méthode que nous proposons est de réaliser un véritable « modèle thérapeutique » d'inflammation.

Il nous a paru, en effet, qu'il serait plus logique — pour étudier l'inflammation et le pouvoir anti-inflammatoire de substances thérapeutiques — de remplacer les inflammations artificiellement causées par des injections de kaolin, d'ovalbumine, d'huile de croton, de dextran, de formol, etc., par des inflammations aussi proches que possible de celles qu'on peut constater en pathologie, par exemple au niveau d'un furoncle : c'est pourquoi nous avons utilisé la toxine staphylococcique.

Comme animal d'expérience, nous avons choisi le Rat : la toxine staphylococcique α, ainsi que l'ont montré Fida et Biaggini (1) détermine chez lui un œdème constant et important.

Nous avons utilisé des toxines staphylococciques que nous avons préparées nous-mêmes et dont nous avons apprécié la valeur par la recherche de la dose-test et la dose minimale hémolytiques. Ces différentes toxines étaient injectées dans le coussinet plantaire du membre postérieur droit, voie couramment utilisée pour produire des inflammations artificielles chez l'animal d'expérience.

L'injection de 0,15 ml de toxine convenablement diluée — la dilution est déterminée par un titrage préalable — provoque un important œdème local qui apparaît 1 à 2 h après l'injection et passe par un maximum aux environs de la 24e heure. Cet œdème diminue progressivement, jusqu'à sa disparition totale, vers la 72e heure.

Ni le bouillon nutritif servant à la préparation de la toxine, ni l'anatoxine staphylococcique ne provoquent d'œdème lorsqu'ils sont injectés dans les mêmes conditions. L'inflammation obtenue est donc bien le fait de la toxine (2) mais nous n'avons toutefois pas constaté de parallélisme étroit entre les propriétés hémolytiques et phlogistiques des toxines utilisées.

La majorité de nos essais ont porté sur des rats de race Wistar de diverses provenances. Nous avons remarqué que les résultats n'étaient pas influencés par le sexe; les plus reproductibles ont été obtenus avec des animaux de poids moyen, 150 ± 10 g, en bon état sanitaire. Tout animal présentant de l'anorexie ou de la diarrhée doit être éliminé.

Sur le Rat, le contrôle expérimental s'effectue 24 h après l'injection de toxine. Les animaux sont sacrifiés; les pattes arrières coupées au niveau

de l'articulation tibio-tarsienne, sont pesées séparément. Le poids de l'œdème est déterminé par différence entre ces deux pesées. Par ailleurs, nous déterminons le volume de l'œdème provoqué sur le groupe d'animaux, par différence entre le volume des pattes injectées et le volume des pattes témoins, la mesure étant faite dans une éprouvette graduée dans laquelle on introduit un volume connu d'eau.

Au cours de cette première partie de notre expérimentation, nous avons effectué le titrage de la toxine de deux façons :

1° La toxine pure est injectée sous un volume variable de 0,05 en 0,05 ml, jusqu'à 0,2 ml;

2° La toxine est injectée à concentrations variables en eau physiologique sous un volume fixe de 0,15 ml.

L'expérience nous a montré que les résultats étaient superposables, mais, puisqu'en pratique on inocule les animaux avec un volume fixe de toxine, nous avons préféré, dans nos titrages, le procédé à concentration variable. La quantité de toxine retenue est celle qui provoque, en 24 h, la formation d'un œdème de $1 \pm 0,1$ g par patte injectée.

Dans la seconde partie de notre expérimentation, en utilisant le modèle inflammatoire que nous venons de décrire, nous avons étudié diverses substances connues pour leur activité anti-inflammatoire.

L'œdème du lot témoin est déterminé par la méthode décrite ci-dessus. Cette même méthode permet d'évaluer l'œdème du lot traité avec la substance anti-inflammatoire à étudier. Le rapport des deux nombres trouvés permet donc de déterminer la réduction de l'œdème, et, par conséquent, d'exprimer l'activité anti-inflammatoire *globale* de la substance testée, sans préjuger toutefois de son mécanisme d'action.

Appliquées en pansement pendant 24 h, les pommades à la phénylbutazone, à l'α-chymotrypsine, à l'héparine, à l'héparine + α-chymotrypsine, dont l'action anti-inflammatoire en clinique est bien connue, ont montré, par rapport aux pattes témoins traitées par les excipients seuls, une activité très nette.

Par voie générale, les résultats les plus satisfaisants ont été enregistrés en mettant en œuvre un premier traitement, 1 h après l'injection de toxine et un deuxième, 4 h plus tard. Les injections étaient pratiquées par voie intrapéritonéale, sous le volume de 1 ml. Dans ces conditions, par rapport aux témoins traités par le sérum physiologique, l'activité anti-inflammatoire de l'α-chymotrypsine (100 μg) était de 30 à 45 %, et celle de la phénylbutazone (10 mg) de 35 à 55 % selon les essais.

Il ressort de l'ensemble de nos résultats, portant sur plus de 800 animaux, que l'injection de toxine staphylococcique dans le coussinet plantaire du membre postérieur du Rat permet de réaliser un « modèle » se rapprochant des phénomènes inflammatoires, habituellement rencontrés en pathologie.

Nous avons pu ainsi étudier l'action anti-inflammatoire thérapeutique de diverses substances témoins, par voie locale ou générale, ces substances de référence étant l'α-chymotrypsine et la phénylbutazone.

Il nous a semblé que cette méthode pouvait également apporter d'utiles précisions sur les mécanismes des réactions inflammatoires, qui font l'objet de nos travaux actuels.

(1) B. Fida et G. C. Biaggini, *G. Biochem.*, 8, 1959, p. 353.

(2) Des résultats comparables ont été également obtenus chez la Souris et le Cobaye.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 AOUT 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROGER HEIM** dépose sur le Bureau de l'Académie, le n° 6 des *Cahiers du Pacifique* qui contient deux Notes dont il est l'auteur.

M. Le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conseil international des Unions scientifiques (I. C. S. U.). *Rapport n° 6 au Comité scientifique pour la recherche antarctique. Sommaire des activités scientifiques de l'année* 1963 *et des programmes de recherches scientifiques pour l'année* 1965.

2° U. S. Atomic Energy Commission. Division of Technical Information. *Dynamic Clinical Studies with Radioisotopes. Proceedings* du symposium qui s'est tenu à Oak Ridge du 21 au 25 octobre 1963, n° 3.

3° Id. *Noise Analysis in Nuclear Systems. Proceedings* du Symposium qui s'est tenu à l'Université de Floride, du 4 au 6 novembre 1963, n° 4.

4° Académie de la République populaire Roumaine. *Puncția ganglionară în clinică*, par D. MICU, P. GROZEA, Șt. MAXIMILIAN et E. MIHĂILESCU.

5° Id. *Timusul*, par ALFRED D. RUSESCU, R. PRIȘCU, M. GEORMĂNEANU, V. STĂNESCU et I. FLOREA.

6° *Emil Racoviță. Opere alese.*

7° *Œuvre mathématique de S. Stoïlow.*

8° *Metode de cercetare a solului. Metode de determinare a însușirilor fizice și chimice ale solului.*

9° Id. *Energetica turbomotoarelor cu ardere interna*, par V. PIMSNER, C. A. VASILESCU et G. A. RĂDULESCU.

10° Id. *Terapeutica bolilor endocrine*, par Șt.-M. Milcu.

11° Id. *Tratat de Biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie*. Vol. 1, par Cornel Bodea, en collaboration avec Valer Fărcășan, Elena Nicoară et Horia Slușanschi.

12° Id. *Revue roumaine d'Inframicrobiologie*. Tome I, nos 1 et 2.

13° Id. *Revue roumaine de Biochimie*. Tome I, n° 1.

14° Id. *Revue roumaine de Physiologie*. Tome I, n° 1.

15° Id. *Studii și cercetări de Antropologie*. Tome I, n° 1.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Ordres maximaux.* Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note, sont étudiées d'une part, les ordres maximaux d'un monoïde résidué, puis d'une algèbre, d'autre part la détermination des sous-monoïdes résidués clos d'un monoïde résidué; les deux problèmes étant d'ailleurs liés.

Soit G un monoïde résidué. Un élément m de G tel que $m^2 < m$ sera dit *ordre* de G. Il est immédiat que quel que soit $x \in G$, les éléments $x \cdot . x$ et $x . \cdot x$ sont des ordres. Ces ordres sont appelés les *ordres associés* de x. Un ordre est dit *maximal* s'il n'est contenu dans aucun ordre. Un élément $x \in G$ sera dit *normal* si ses ordres associés sont maximaux. Si un ordre est maximal, il est égal à ses ordres associés; c'est donc un élément normal. Si $x \in G$, on écrira $x^{-1} = (x . \cdot x) \cdot . x$.

Théorème 1. — *L'ensemble* N *des éléments normaux de* G *est un sous-monoïde résidué de* G. *Si* ω *est un ordre maximal, l'ensemble* N_ω *des éléments normaux de* G *ayant* ω *pour ordre associé à droite et à gauche est un sous-monoïde résidué de* N.

N_ω est un monoïde $\mathfrak{A}$-totalement clos d'élément bimaximum ω (¹) (chap. II section, 1). L'ensemble $\Phi_\omega = \{x^{-1} / x \in N_\omega\}$ est donc un groupe pour la loi $x^{-1} \circ y^{-1} = (yx)^{-1}$. En particulier, $x \in \Phi_\omega$ si et seulement si $(x^{-1})^{-1} = x$.

Si ω et λ sont deux ordres maximaux distincts, il est immédiat que Φ_ω et Φ_λ sont disjoints. L'élément $f = \omega \cdot . \lambda$ sera dit *conducteur* à gauche de l'ordre maximal λ par rapport à l'ordre maximal ω.

On a

$$\left.\begin{array}{ll} f . \cdot f = \lambda, & f^{-1} \cdot . f^{-1} = \lambda \\ f \cdot . f = \omega, & f^{-1} . \cdot f^{-1} = \omega \end{array}\right\} f^{-1} = \omega . \cdot f = \lambda \cdot . f.$$

En particulier ni f, ni f^{-1} n'appartiennent à l'un des monoïdes N_ω et N_λ. Par contre, si $x \in G$,

$$y = fxf^{-1} \in N_\omega \quad \text{et} \quad z = f^{-1} x f \in N_\lambda.$$

Théorème 2. — *Si* ω *et* λ *sont des ordres maximaux distincts, les groupes* Φ_λ *et* Φ_ω *sont isomorphes.*

On montrera, d'une part que l'application de Φ_λ dans N_ω : $u \to \overline{u} = fuf^{-1}$ est une injection, d'autre part que l'application de Φ_λ sur Φ_ω : $u \to [(\overline{u})^{-1}]^{-1}$ est un isomorphisme.

On notera que G est $\mathfrak{A}$-nomal (¹) si et seulement s'il existe un ordre maximal, plus grand élément de l'ensemble des ordres de G.

On appellera *ordre-$\mathfrak{A}$* un élément $\alpha \in G$ tel que $\alpha^{\cdot}.\alpha = \alpha.^{\cdot}\alpha = \alpha$.

Théorème 3. — *Il y a bijection entre l'ensemble des ordres-$\mathfrak{A}$ et l'ensemble des sous-monoïdes $\mathfrak{A}$-nomalement fermés* (¹) *maximaux de* G.

On montrera que si α est un ordre-$\mathfrak{A}$ l'ensemble Γ_α des $x \in G$ vérifiant les relations

$$(\alpha .^{\cdot} x)^{\cdot}.(\alpha .^{\cdot} x) = (\alpha^{\cdot}. x) .^{\cdot} (\alpha^{\cdot}. x) = \alpha,$$
$$\alpha^{\cdot}.(x^{\cdot}.\alpha) = \alpha .^{\cdot} (x .^{\cdot} \alpha) = \alpha .^{\cdot} x$$

est le plus grand sous-monoïde G $\mathfrak{A}$-nomalement fermé ayant α pour élément bimaximum. De plus, Γ_α est maximal parmi tous les sous-monoïdes de G $\mathfrak{A}$-nomalement fermés.

α étant ordre maximal dans Γ_α on peut aussi associer le sous-monoïde

$$N_\alpha = \{ x \in \Gamma_\alpha / x^{\cdot}. x = x .^{\cdot} x = \alpha \}.$$



Fig. 1.

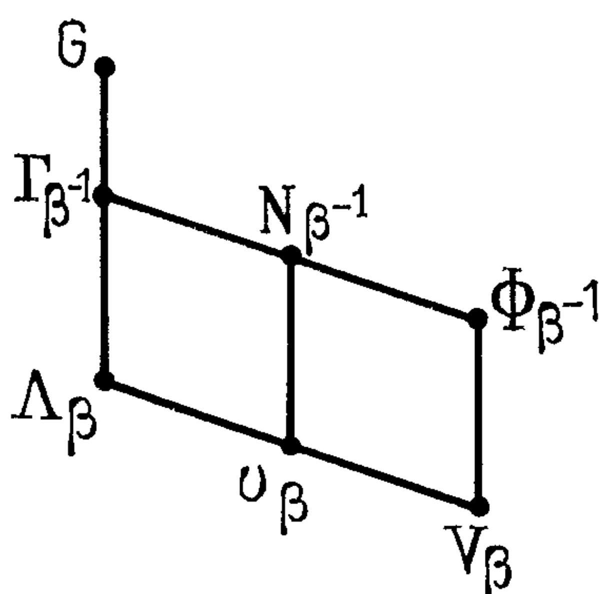


Fig. 2.

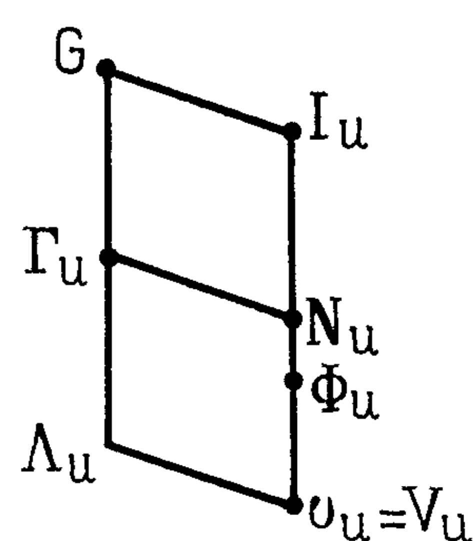


Fig. 3.

N_α est le plus grand sous-monoïde de G $\mathfrak{A}$-totalement fermé (¹) ayant α pour élément bimaximum; N_α est aussi maximal parmi tous les sous-monoïdes de G $\mathfrak{A}$-totalement fermé. Enfin l'ensemble $\Phi_\alpha = \{ x^{-1} / x \in N_\alpha \}$ est encore un groupe pour la loi $x^{-1} \circ y^{-1} = (yx)^{-1}$ (*fig.* 1).

Théorème 4. — *Si* G *est un monoïde $\mathfrak{A}$-nomal d'élément bimaximum* ε, *les sous-monoïdes* Γ_ε *et* N_ε *sont semi-réticulés ou réticulés en même temps que* G.

On appellera *ordre-$\mathfrak{B}$* un idempotent $\beta \in G$ tel que

$$\beta^{-1} = \beta .^{\cdot} \beta = \beta^{\cdot}. \beta \quad \text{et} \quad \beta^{-1}\beta = \beta\beta^{-1} = \beta.$$

Théorème 5. — *Il y a bijection entre l'ensemble des ordres-$\mathfrak{B}$ et l'ensemble des sous-monoïdes $\mathfrak{B}$-nomalement fermés* (¹) *maximaux de* G.

On montrera que si β est un ordre-$\mathfrak{B}$, l'ensemble Λ_β des $x \in G$ vérifiant les relations

$$\beta = x(\beta .^{\cdot} x) = (\beta^{\cdot}. x)x,$$
$$\beta^{-1} = (x^{\cdot}. x)^{\cdot}. \beta = (x .^{\cdot} x) .^{\cdot} \beta = \beta^{-1}$$

est le plus grand sous-monoïde G $\mathfrak{B}$-nomalement fermé ayant β pour élément $\mathfrak{B}$-nomal de la classe-unité modulo l'équivalence $\mathfrak{A}$-nomale; Λ_β est aussi

maximal parmi tous les sous-monoïdes de G, $\mathcal{B}$-nomalement fermés. On peut aussi associer à β le sous-monoïde $U_\beta = \{x \in A_\beta / x^{\cdot}. x = x .^{\cdot} x = \beta^{-1}\}$; U_β est le plus grand sous-monoïde de G, $\mathcal{B}$-totalement fermé ([1]) contenu dans A_β. Enfin l'ensemble $V_\beta = \{x^{-1} / x \in U_\beta\}$ est un groupe pour la loi $x^{-1} \circ y^{-1} = (yx)^{-1}$. Comme β^{-1} est un ordre-$\mathcal{A}$, à chaque ordre-$\mathcal{B}$ on peut associer quatre sous-monoïdes tous maximaux dans leur catégorie et un groupe et un sous-groupe conformément au diagramme de la figure 2.

Supposons maintenant G monoïde résidué unitaire. On conviendra d'appeler G-*groupes* les sous-groupes de G qui sont aussi des sous-monoïdes résidués de G.

THÉORÈME 6. — *Il y a bijection entre l'ensemble des idempotents entiers, l'ensemble des sous-monoïdes résidués unitaires maximaux d'une part, et l'ensemble des* G-*groupes maximaux d'autre part.*

On montrera que si u est un idempotent entier de G, l'ensemble I_u des $x \in G$ vérifiant les relations : il existe p et q de G tel que $x = p .^{\cdot} u = q^{\cdot}. u$ est un sous-monoïde résidué unitaire maximal ayant u pour élément unité. I_u est d'ailleurs semi-réticulé ou réticulé en même temps que G.

On notera qu'un idempotent entier est à la fois ordre-$\mathcal{A}$ et ordre-$\mathcal{B}$. On peut donc associer à chaque idempotent entier le diagramme de la figure 2. Toutefois N_u est $\mathcal{A}$-intégralement fermé et U_u est le G-groupe maximal associé à u puisque u élément unité est aussi $\mathcal{B}$-nomal ([1]) (*fig.* 3).

Appliquons ces résultats à l'étude des ordres maximaux d'une algèbre. Soient R un anneau d'intégrité, K son corps des quotients, Σ une algèbre de dimension finie sur K et G l'ensemble des réseaux de Σ, c'est-à-dire les R-sous-modules de Σ de type fini qui engendrent Σ.

On définit sur G une structure de monoïde résidué en posant pour des éléments X, Y de G :

$$X.Y = \left\{ \sum_i x_i y_i / x_i \in X;\ y_i \in Y \right\},$$
$$X^{\cdot}. Y = \{ m \in \Sigma / mY \subseteq X \},$$
$$X .^{\cdot} Y = \{ m \in \Sigma / Ym \subseteq X \}.$$

Un ordre Ω de Σ est un sous-anneau de Σ, appartenant à G; Ω est maximal s'il n'est contenu dans aucun ordre. On a évidemment $\Omega^2 \subseteq \Omega$, donc un ordre maximal de Σ est aussi un ordre maximal du monoïde résidué G.

Soit Ω un ordre maximal de Σ. L'ensemble $N_\Omega = \{ X \in G / X^{\cdot}. X = X .^{\cdot} X = \Omega \}$ est un sous-monoïde de G $\mathcal{A}$-totalement clos et l'ensemble $\Phi_\Omega = \{ X^{-1} / X \in N_\Omega \}$ est un groupe pour la loi $X^{-1} \circ Y^{-1} = (YX)^{-1}$ (théorème 1).

Ainsi peut-on associer à chaque ordre maximal un groupe. Pour deux ordres maximaux distincts, les groupes sont isomorphes (théorème 2).

Si Ω est un R-module nœthérien, Φ_Ω est un groupe commutatif ([1]) (chap. II, section 3).

Un R-module A est dit réflexif si l'homomorphisme canonique de A dans son bidual A^{**} est un isomorphisme. Soit X un élément de G.

Tout $f \in X^*$ admet alors une extension unique, élément de $\mathrm{Hom}_K(\Sigma, K)$, ce qui permet d'identifier le bidual X^{**} de X avec un réseau réflexif de Σ. Dans ces conditions, l'application de G dans G, $\varphi : X \to X^{**}$ est une application de fermeture dont l'ensemble F des réseaux reflexifs de G est l'ensemble des fermés. L'équivalence de fermeture $\mathcal{H}_\varphi$ associée à φ est régulière pour la multiplication dans G, ce qui permet de définir dans F une structure de monoïde en posant $X \tau Y = (XY)^{**}$. La résiduation définie à partir de cette opération coïncide avec la résiduation dans G.

Supposons dorénavant R nœthérien et intégralement clos et Σ séparable sur K. Soient $F_\Omega = F \cap N_\Omega$ et $\mathcal{H}'_\varphi$ la restriction de $\mathcal{H}_\varphi$ à N_Ω. Si $X \in F_\Omega$, d'une part $X \tau X^{-1} = X^{-1} \tau X = \Omega$, d'autre part $(X^{-1})^{-1} = X$ (²). Donc $\mathcal{H}'_\varphi$ est l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale, $\mathcal{A}_\Omega$, dans N_Ω et $F_\Omega = \Phi_\Omega$, c'est-à-dire que X^{-1} est un réseau réflexif si $X \in N_\Omega$.

D'autres applications, en particulier au monoïde résidué des parties d'un groupe, seront proposées ultérieurement.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) J. Querré, *Contribution à la théorie des structures ordonnées et des systèmes d'idéaux* (*Thèse*, Paris, 1963) (à paraître aux *Annali di Mathematica Pura ed Applicata*, Bologna).

(²) O. Goldman, *J. Math. Soc. Japan*, 13, n° 4, 1961.

(*Collège Scientifique Universitaire de Brest.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Prolongement par continuité d'une fonction uniformément continue sur l'ensemble dyadique* $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ *et construction de fonctions aléatoires de deux variables presque sûrement continues.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Conditions suffisantes de continuité p. s. (1) de la version séparable (2) d'une fonction aléatoire de deux variables; cas des fonctions aléatoires normales et des fonctions aléatoires normales stationnaires; convergence uniforme p. s. des séries de fonctions aléatoires p. s. continues.

1. Soit $x(t, s, \omega)$ une fonction aléatoire de $(t, s)\in[0, 1]\times[0, 1]$; la donnée de sa loi de probabilité permet de définir la suite de v. a. (1) $x(t_m, t_n, \omega)$, où $(t_m, t_n)\in\mathcal{D}\times\mathcal{D}$; si $x(t_m, t_n, \omega)$ est p. s. uniformément continue sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ et si $x(t, s, \omega)$ est continue en probabilité, alors l'extension continue à $[0, 1]\times[0, 1]$ constitue la version séparable $\tilde{x}(t, s, \omega)$ de $x(t, s, \omega)$. Désignons par $\{q_k\}$ une suite croissante d'entiers positifs et par $A'_{q_k}(\omega)$ la quantité

$$(1.1)\qquad A'_{q_k}(\omega)=\sup_{p,l,p',l'}\left|x\left(\frac{p}{2^{q_{k-1}}}+\frac{l}{2^{q_k}},\frac{p'}{2^{q_{k-1}}}+\frac{l'}{2^{q_k}},\omega\right)-x\left(\frac{p}{2^{q_{k-1}}},\frac{p'}{2^{q_{k-1}}}\right),\right|$$

où

$$0\leq p \text{ et } p'\leq 2^{q_{k-1}};\qquad 0\leq l \text{ et } l'\leq 2^{q_k-q_{k-1}}.$$

(A'_{q_k} est supremum de n_k v. a.; $2^{2q_k}\leq n_k\leq 2^{2q_k+1}$).

D'après le théorème 4.3 de la première partie,

$$(1.2)\qquad \sum_{k=0}^{\infty}A'_{q_k}(\omega)<+\infty \text{ p. s.} \Rightarrow x(t, s, \omega) \text{ p. s. uniformément continue sur } \mathcal{D}\times\mathcal{D}.$$

on en déduit le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit* $x(t, s, \omega)$ *une fonction aléatoire, continue en probabilité sur* $[0, 1]\times[0, 1]$, *telle que, pour un* $r>0$:

$$(1.3)\qquad \sum_{k=0}^{+\infty}E^{\beta}[A'_{q_k}(\omega)]^r<+\infty\qquad\left[\beta=\inf\left(1,\frac{1}{r}\right)\right];$$

alors, la version séparable de $x(t, s, \omega)$ *est p.s. continue sur* $[0, 1]\times[0, 1]$.

2. Choisissons la suite $q_k=k$; soit $x(t, s, \omega)$ une fonction aléatoire définie sur $[0, 1]\times[0, 1]$; soit $L_k^{(r)}$ la quantité

$$(2.1)\qquad L_k^{(r)}=\sup_{p,p',l,l'}E^{\beta}\left|x\left(\frac{p}{2^{k-1}}+\frac{l}{2^k},\frac{p'}{2^{k-1}}+\frac{l'}{2^k},\omega\right)-x\left(\frac{p}{2^{k-1}},\frac{p'}{2^{k-1}},\omega\right)\right|^r;$$

d'après la définition de $A'_k(\omega)$, on peut écrire [(3), p. 43] l'inégalité

$$(2.2)\qquad E^{\beta}(A'_k(\omega))^r\leq C\,2^{2k\beta}L_k^{(r)};$$

on en déduit le théorème suivant :

THÉORÈME 2.1. — *Si la série* $\sum_{k=0}^{+\infty} 2^{2k\beta} L_k^{(r)}$ *converge, alors* $\tilde{x}(t, s, \omega)$ *est p. s. continue sur* $[0, 1]\times[0, 1]$; *de plus,*

$$E^{\beta}\|\tilde{x}\|^{r} \leq K \sum_{k=0}^{\infty} 2^{2k\beta} L_k^{(r)}. \tag{2.3}$$

COROLLAIRE 2.2. — *Soit* $x(t, s, \omega)$ *une fonction aléatoire définie sur* $[0, 1]\times[0, 1]$, *telle que si* $|h|$ *et* $|h'| \leq \delta$, $r > 0$

$$E|x(t+h, s+h', \omega) - x(t, s, \omega)|^{r} = O(\varphi(\delta)) \tag{2.4}$$

[*où* $\varphi(\delta) = \delta^{2+\varepsilon}$ *ou* $\delta^2|\log\delta|^{-[(1+\varepsilon)/\beta]}$], *alors, la version séparable de* $x(t, s, \omega)$ *est p. s. continue sur* $[0, 1]\times[0, 1]$.

Ce résultat généralise aux fonctions aléatoires de deux variables le théorème de Kolmogoroff [(7), p. 193] établi dans le cas d'une variable.

3. Soit $x(t, s, \omega)$ une fonction aléatoire normale, d'e. m. (1) nulle, (8) de covariance continue (8) :

$$\Gamma(t, s, t', s') = E[x(t, s, \omega)\, x(t', s', \omega)]. \tag{3.1}$$

Nous introduisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned}\gamma(t, s, t', s') &= E[x(t, s, \omega) - x(t', s', \omega)]^2 \\ &= \Gamma(t, s, t, s) - 2\Gamma(t, s, t', s') + \Gamma(t', s', t', s'),\end{aligned}$$

$$G'_{q_k} = \sup_{p, l, p', l'} \gamma^{\frac{1}{2}}\left(\frac{p}{2^{q_{k-1}}} + \frac{l}{2^{q_k}}, \frac{p'}{2^{q_{k-1}}} + \frac{l'}{2^{q_k}}, \frac{p}{2^{q_{k-1}}}, \frac{p'}{2^{q_{k-1}}}\right),$$

où p, p', l et l' gardent les mêmes valeurs qu'en (1.1).

On peut alors prouver [(3), p. 44] que

$$E(\Lambda'_{q_k}(\omega)) \leq C\sqrt{2q_k + 1}\, G'_{q_k}, \tag{3.2}$$

d'où le théorème suivant :

THÉORÈME 3.1. — *Soit* $x(t, s, \omega)$ *une fonction aléatoire normale, définie sur* $[0, 1]\times[0, 1]$, *d'e. m. nulle, de covariance continue telle que*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \sqrt{2q_k + 1}\, G'_{q_k} < +\infty; \tag{3.3}$$

alors, la version séparable de $x(t, s, \omega)$ *est p. s. continue sur* $[0, 1]\times[0, 1]$ *et vérifie l'inégalité*

$$E\|\tilde{x}\| \leq K \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{2q_k + 1}\, G'_{q_k}. \tag{3.4}$$

Choisissant la suite $q_k = 2^k$, on en déduit le corollaire suivant :

COROLLAIRE 3.2. — *Soit* $x(t, s, \omega)$ *une fonction aléatoire normale, définie sur* $[0, 1]\times[0, 1]$, *d'e. m. nulle, de covariance telle que si* $|h|$ *et* $|h'| \leq \delta$:

$$\gamma(t+h, s+h', t, s) = O(\varphi(\delta)), \tag{3.5}$$

où

$$\varphi(\delta) = |\log \delta|^{-1-\varepsilon} \quad \text{ou} \quad |\log \delta|^{-1} . |\log |\log \delta||^{-2-\varepsilon};$$

alors, la version séparable de $x(t, s, \omega)$ est p. s. continue sur $[0, 1] \times [0, 1]$.

4. Reprenant alors la méthode de [(3), p. 94-95], on en déduit, dans le cas des fonctions aléatoires normales stationnaires, le résultat suivant qui généralise au cas de deux variables le critère de Hunt (1) et Belyaev (5) relatif à la continuité p. s. des fonctions aléatoires normales stationnaires d'une variable.

THÉORÈME 4. — *Soit $x(t, s, \omega)$ une fonction aléatoire normale stationnaire, d'e. m. nulle, de corrélation*

$$(4.1) \qquad \mathcal{R}(h, h') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\lambda h + \mu h')} \, d\mathcal{F}(\lambda, \mu).$$

Si les conditions

$$(4.2) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\log(1 + |\lambda|)|^{1+\varepsilon} \, d\mathcal{F}(\lambda, \mu) < +\infty,$$

$$(4.3) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\log(1 + |\mu|)|^{1+\varepsilon} \, d\mathcal{F}(\lambda, \mu) < +\infty$$

sont satisfaites, alors, la version séparable de $x(t, s, \omega)$ est p. s. continue sur tout rectangle fermé et borné de R^2.

5. Les inégalités (2.3) et (3.4) nous mènent aux résultats suivants :

THÉORÈME 5.1. — *Soit $\{x_n(t, s, \omega)\}$ une suite de fonctions aléatoires indépendantes, d'e. m. nulles (6), p. s. continues sur $[0, 1] \times [0, 1]$; posant $S_n(t, s, \omega) = \sum_{i=1}^{n} x_i(t, s, \omega)$, si, pour un $r \geqq 1$, les conditions suivantes sont vérifiées :*

$$(5.1) \qquad \lim_{n \text{ et } k \to +\infty} E|S_{n+k}(t, s, \omega) - S_n(t, s, \omega)|^r = 0 \quad \textit{uniformément.}$$

$$(5.2) \qquad \sup_{n \geqq 1} E|S_n(t + h, s + h', \omega) - S_n(t, s, \omega)|^r = O(\varphi(\delta))$$

pour $|h|$ et $|h'| \leqq \delta$, $\varphi(\delta)$ étant définie comme en (2.2); alors, la série $\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(t, s, \omega)$ converge uniformément p. s.

THÉORÈME 5.2. — *Soit $\{x_n(t, s, \omega)\}$ une suite de fonctions aléatoires normales indépendantes, d'e. m. nulles, p. s. continues sur $[0, 1] \times [0, 1]$, de covariances $\Gamma_n(t, s, t', s')$; si les conditions*

$$(5.3) \qquad \sum_{n=1}^{+\infty} \Gamma_n(t, s, t', s') \quad \textit{converge uniformément,}$$

$$(5.4) \qquad \textit{sa somme } \Gamma(t, s, t', s') \textit{ vérifie la condition } (3.5);$$

alors, la série $\sum_{n=1}^{+\infty} x_n(t, s, \omega)$ converge uniformément p. s.; sa somme $x(t, s, \omega)$

est une fonction aléatoire normale, p. s. continue sur $[0, 1] \times [0, 1]$, *d'e. m. nulle, de covariance* $\Gamma(t, s, t', s')$.

La démonstration est la même que celle donnée en [([3]), p. 83-91].

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) Les abréviations utilisées ici sont les suivantes : e. m. = espérance mathématique; p. s. = presque sûrement; v. a. = variable aléatoire. La présente Note fait suite à notre Note : *Comptes rendus*, 259, 1964, n° 5, p. 977.

([2]) J. L. Doob, *Stochastic processes*, J. Wiley, New York, 1959, 2e édition.

([3]) J. Delporte, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1 B, n° 2, 1964, p. 1-105.

([4]) G. Hunt, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 71, 1951, p. 38-69.

([5]) Yu. K. Belyaev, *Teoriya Veroyatnostei*, 6, n° 3, 1961, p. 340-342.

([6]) Sinon on supposera que la série des moyennes converge uniformément.

([7]) E. Slutsky, *Giornale Inst. Ital. Attuari*, 8, 1937, p. 183-199.

([8]) Sinon, il suffit de supposer cette moyenne continue; la continuité de la moyenne et de la covariance est d'ailleurs une condition nécessaire de continuité p. s. d'une fonction aléatoire normale [([3]), p. 71].

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'écoulement d'une mince couche de fluide sur un domaine circulaire plan horizontal.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Une comparaison entre la loi théorique et les résultats expérimentaux est effectuée qui indique que les hypothèses utilisées sont admissibles.

L'étude de l'amortissement du manomètre différentiel interférométrique que nous avons décrit [1], peut être faite en première approximation, en posant le problème de la manière suivante : un disque plan D circulaire, fixe et horizontal est recouvert d'une mince couche de liquide F_1, de masse volumique ρ_1 et de viscosité μ_1. Ce dernier est surmonté d'un fluide F_2 de masse volumique ρ_2. L'ensemble des fluides est contenu dans un récipient fixe dont la paroi intérieure, cylindrique, verticale est supposée assez loin de D. Nous faisons les hypothèses suivantes :

a. les phénomènes d'inertie sont négligeables;

b. la viscosité n'a un rôle important que dans la partie de fluide F_1 située au-dessus du domaine D;

c. la tension superficielle T de la surface S de séparation entre les deux fluides n'intervient pas; ceci suppose que le nombre de Bond

$$B = \frac{(\rho_1 - \rho_2)\, g\, R^2}{T}$$

est grand devant 1, par exemple de l'ordre de quelques centaines (g et R désignant respectivement l'accélération de la pesanteur et le rayon du disque D) [2];

d. l'épaisseur h du film de liquide F_1 est très faible devant R.

On peut dans ces conditions admettre que la surface S est horizontale à l'extérieur de D. Deux cas possibles doivent être envisagés pour la condition aux limites sur la surface S [3] :

1° la tension visqueuse est nulle sur la surface S;

2° la surface S ne peut se déplacer parallèlement à un plan horizontal, à cause de la présence d'une couche d'impuretés.

Dans le premier cas, le profil des vitesses dans le film est un arc de parabole limité à un sommet, tandis que dans le second cas, c'est un arc de parabole symétrique par rapport à la direction asymptotique.

L'équation de la surface S est alors

$$(1) \qquad r\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)\, g}{12\,\varepsilon\mu_1}\frac{\partial}{\partial r}\left(r h^3 \frac{\partial h}{\partial r}\right),$$

où t et r désignent respectivement le temps et la distance d'un point de la surface S à l'axe du disque D, ε est égal à 0,25 ou à 1 suivant qu'on est dans le premier ou dans le second cas envisagés ci-dessus. Supposons

que pour t positif, les volumes de fluide F_1 et F_2 restent constants. A chaque instant on a l'équation de conservation

$$2\pi\int_0^R rh\,dr + A\,h(R,\,t) = 0, \tag{2}$$

où A désigne l'aire de la partie extérieure à D de la section droite du récipient.

Soit h_1 l'épaisseur moyenne du film. Posons

$$r_+ = \frac{r}{R}, \qquad h_+ = \frac{h}{h_1}, \qquad t_+ = \frac{(\rho_1 - \rho_2)gh_1^3}{12\mu_1 R^2}\,t, \qquad k = \frac{A}{\pi R^2}.$$

L'équation (1) et la condition (2) s'écrivent respectivement

$$\varepsilon\frac{\partial h_+}{\partial t_+} = \frac{1}{r_+}\frac{\partial}{\partial r_+}\left(r_+ h_+^3 \frac{\partial h_+}{\partial r_+}\right), \tag{3}$$

$$2\int_0^1 r_+ h_+\,dr_+ + k h_+(1,\,t_+) = 0. \tag{4}$$

L'étude des faibles variations relatives d'épaisseur s'effectue en linéarisant l'équation (3) et en posant $\xi = h_+ - 1$. On a alors

$$\varepsilon\frac{\partial \xi}{\partial t_+} = \frac{1}{r_+}\frac{\partial}{\partial r_+}\left(r_+ \frac{\partial \xi}{\partial r_+}\right), \tag{5}$$

$$2\int_0^1 r_+ \xi\,dr_+ + k\xi(1,\,t_+) = 0. \tag{6}$$

Supposons qu'on introduise au temps $t = 0$ un faible volume de fluide F_1. On est alors ramené à résoudre l'équation (5) avec la condition aux limites (6) et les conditions initiales (7) choisies de manière à avoir au temps $t_+ = 0$ une perturbation échelon de niveau, d'amplitude égale à 1 :

$$t_+ = 0 \begin{cases} r_+ \neq 1: & \xi(r_+,\,0) = \dfrac{k}{k+1}, \\ r_+ = 1: & \xi(r_+,\,0) = -\dfrac{1}{k+1}. \end{cases} \tag{7}$$

La solution cherchée de l'équation (5) est

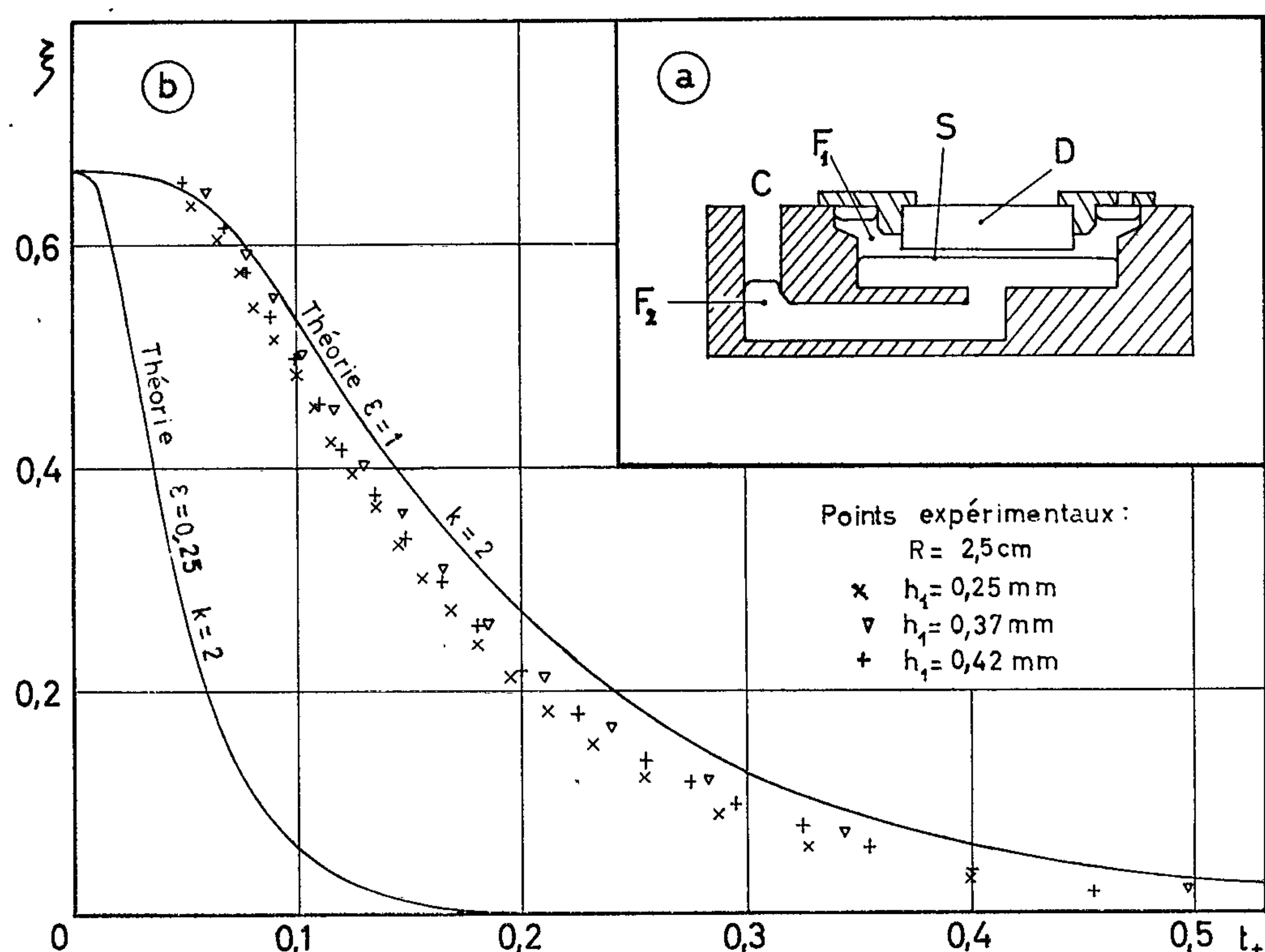
$$\xi = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2k^2\omega_n e^{-\omega_n^2 t_+} J_0(\omega_n r_+)}{J_1(\omega_n)\,(k^2\omega_n^2 + 4(k+1))}, \tag{8}$$

J_0 et J_1 désignant respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1, et les nombres ω_n étant les racines de l'équation (9)

$$k\omega_n J_0(\omega_n) + 2J_1(\omega_n) = 0. \tag{9}$$

La vérification expérimentale de la théorie précédente a été effectuée sur le montage représenté schématiquement par la figure *a*. Les variations d'épaisseur du film d'huile F_1 situé entre la lame de verre D et la surface S du mercure F_2 sont mises en évidence au moyen d'interférences lumineuses obtenues en éclairant le domaine D avec un arc à vapeur de mercure.

L'horizontalité de la face inférieure de D est réglée au moyen de vis calantes reposant sur un système de coins. La position des franges circulaires en fonction du temps est obtenue en formant l'image d'un diamètre de D sur un film photographique se déplaçant à une vitesse connue. L'épaisseur h du film d'huile est mesurée directement par visée au travers d'un hublot. La variation échelon initiale de niveau est obtenue



en introduisant dans le conduit C une tige de verre de dimensions convenables. Le rapport k est sensiblement égal à 2 pour le dispositif utilisé.

Le profil de la surface S à différents instants réduits obtenu au moyen du dispositif précédent est voisin du profil calculé par la formule (8) avec $\varepsilon = 1$. Ces résultats montrent que dans les conditions de l'expérience, la tension visqueuse à l'interface huile-mercure n'est pas nulle et que la surface S se comporte comme une paroi solide flexible.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) J. L. Peube, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2397.

(2) J. L. Peube, *J. Mécanique* (à paraître).

(3) H. Bouasse, *Capillarité; Phénomènes superficiels*, Delagrave, Paris, 1924, p. 372-373.

(Laboratoire de Mécanique expérimentale des Fluides de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

HYDRAULIQUE. — *Une méthode directe permettant d'établir les relations générales de calcul du mouvement non permanent dans les systèmes hydrauliques sous pression.* Note de M. **Dumitru Cioc**, transmise par M. Léopold Escande.

Le mouvement non permanent des fluides a un caractère ondulatoire. Dans un système hydraulique sous pression, le mouvement non permanent est engendré et puis modifié par des changements des conditions aux limites. Ces changements produisent deux types d'ondes physiques primaires qui transportent les perturbations : une onde directe qui propage les perturbations dans le sens positif, avec la vitesse de propagation $a' = V + c$, et une onde inverse, avec la vitesse de propagation $a'' = V - c$. En traversant une irrégularité du système, les ondes primaires se transforment, généralement, en deux ondes physiques secondaires : une onde réfléchie et une onde réfractée qui, à leur tour, ont le caractère d'ondes directes ou inverses et peuvent engendrer de nouvelles ondes secondaires du deuxième ordre et ainsi de suite.

A un moment donné, dans un point quelconque du système, l'état désigné par le débit Q et la charge piézométrique H peut être obtenu en partant de l'état initial auquel on ajoute les modifications apportées par les ondes physiques qui sont passées par ce point après le moment initial. En classant les ondes selon leur caractère d'ondes directes et ondes inverses, on a

$$Q = Q_0 + q'_i + q''_j, \tag{1}$$

$$H = H_0 + h'_i + h''_j, \tag{2}$$

où (q'_i, h'_i) sont les ondes directes et (q''_j, h''_j) les ondes inverses.

Supposons (*fig.* 1*a*) une conduite AB à caractéristique unique, qui se trouve en repos. Dans un point M de cette conduite, on simule un changement des conditions aux limites par l'action d'un piston, soit en lui imposant un mouvement qui engendre le débit $2q$, soit un changement de pression p en modifiant la force sur le piston de F_0 à $F_0 + f$. De cette manière, on provoque, au moment $t = 0$, une perturbation instantanée de l'état au point M. A cause de la symétrie, cette perturbation est portée d'un côté et de l'autre du point M, avec la vitesse c par deux ondes physiques identiques (*fig.* 1 *b*).

Pour le sens positif choisi sur la figure, on a : une onde physique directe (q', h') et une onde physique inverse $(q'' = -q', h'' = h')$. Chacune d'entre elles est formée par deux ondes associées : une onde de débit q et une onde de « charge » h. Entre les ondes associées on a les relations de Joukovski :

— pour les ondes directes :

(3) $$h' = mq';$$

— pour les ondes inverses :

(4) $$h'' = -mq''.$$

Ces relations entre les ondes restent valables aussi quand la colonne liquide de la conduite AB possède une vitesse initiale V_0 ou un débit initial Q_0, car si l'on suppose que la colonne liquide (*fig.* 1 *b*) a une vitesse de transport V_0, on obtient l'état représenté sur la figure 1 *c*, où rien n'est changé aux forces appliquées au système. Les vitesses seules se trouvent modifiées et l'on a

(5) $$a' = V_0 + c; \quad a'' + V_0 - c.$$

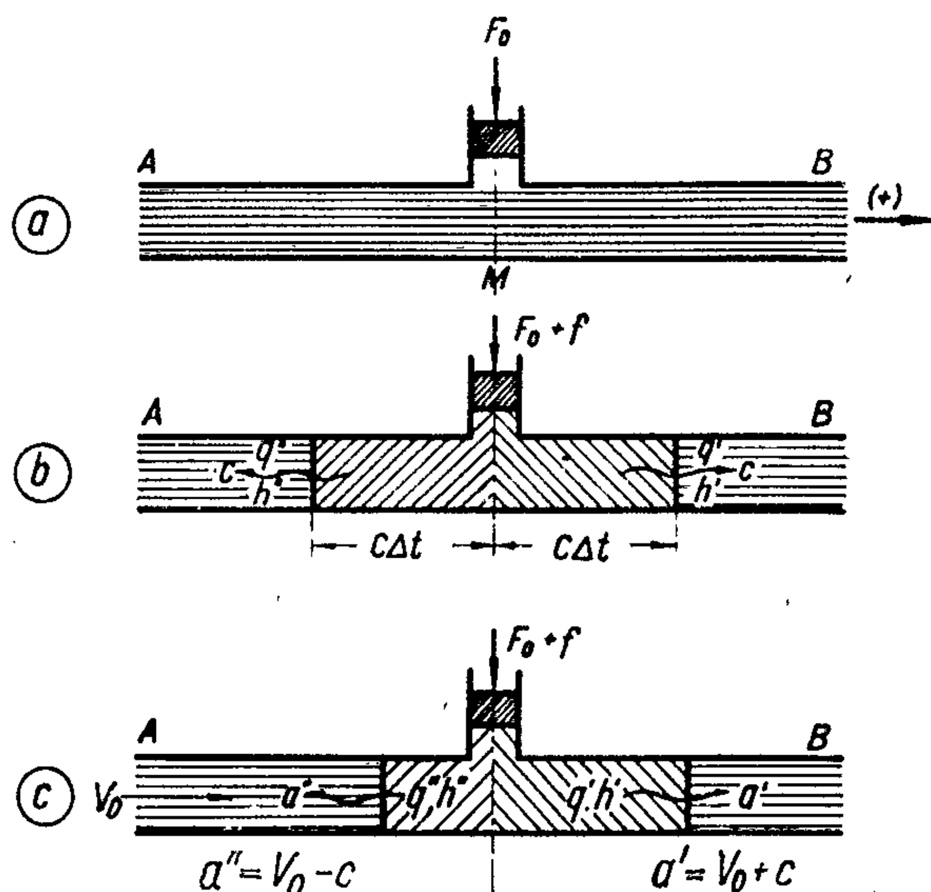


Fig. 1.

Pour les systèmes hydrauliques qui transportent des liquides, on néglige d'habitude la vitesse V_0 en comparaison avec la célérité c et l'on a $a' = +c$; $a'' = -c$. Dans cette hypothèse, nous pouvons nous représenter que les ondes élémentaires (q'_i, h'_i) qui entrent dans les relations (1) et (2) forment une onde physique globale et directe (q', h') qui propage les perturbations avec la vitesse $a' = +c$ et qui se compose de deux ondes associées, entre lesquelles on a la relation (3).

De même, on a une onde physique globale inverse qui propage les perturbations avec la vitesse $a'' = -c$ et pour laquelle on a la relation (4).

Si l'on néglige de plus les pertes de charge, les ondes globales (q', h') et (q'', h'') conservent leur forme sur le tracé d'une conduite à caractéristique m constante.

Dans ces conditions, les relations (1) et (2) se transforment comme

$$Q = Q_0 + q' + q'', \tag{6}$$

$$H = H_0 + mq' - mq''. \tag{7}$$

A l'aide de ces deux relations on peut former, avec les paramètres d'état Q et H, deux expressions qui ont un caractère d'ondes :

$$H + mQ = \text{Cte} + 2\,mq' = 2f'(x - ct), \tag{8}$$

$$H - mq = \text{Cte} - 2\,mq'' = 2f''(x + ct). \tag{9}$$

On remarque que ces expressions ne sont plus liées directement aux ondes physiques qui portent les perturbations et, dans ce sens, ce sont

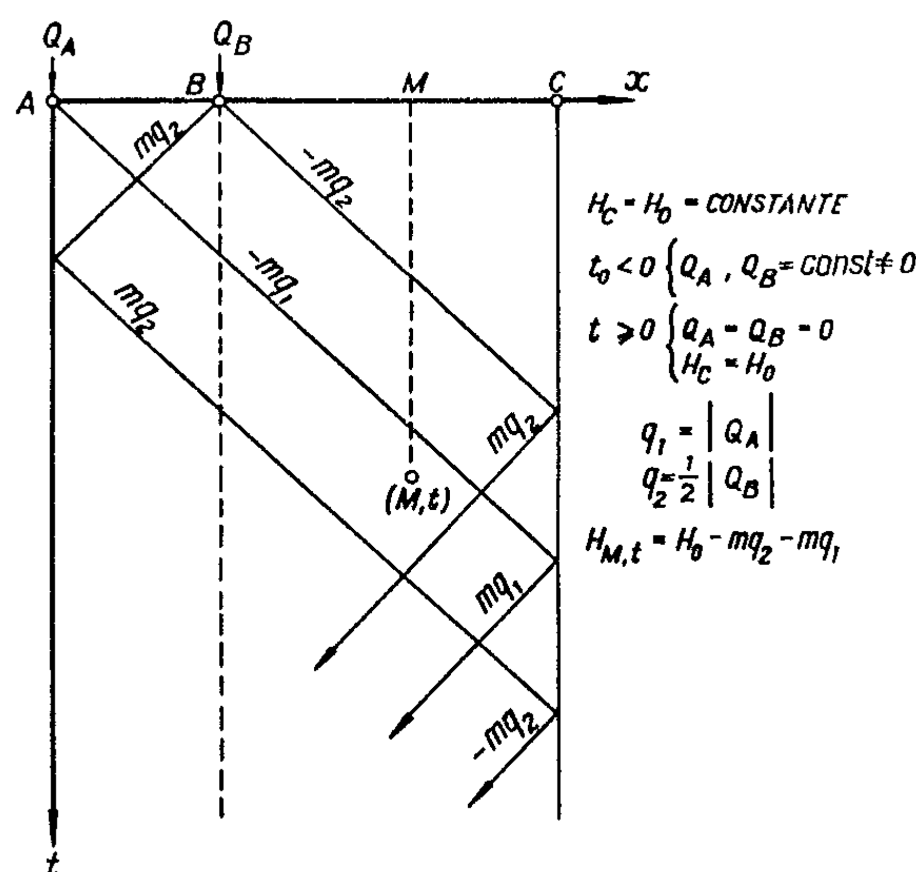


Fig. 2.

des ondes de calcul qui fournissent une représentation mathématique simple du phénomène [1]. Elles forment la base de la méthode graphique développée par Bergeron qui constitue la solution élégante de ce problème [2] et qui peut aussi être appliquée au calcul analytique ou en différences finies.

Des relations (8) et (9) on peut déduire aussi les solutions connues de Joukovski [3] et d'Allievi [4] :

$$\left\{\begin{aligned} &H - H_0 = f'(x - ct) + f''(x + ct), \\ &Q - Q_0 = \frac{1}{m}[f'(x - ct) - f''(x + ct)]. \end{aligned}\right. \tag{10}$$

Les relations (1) et (2) fournissent la base pour une méthode graphique de calcul dans le plan des ondes physiques (x, t).

Cette méthode, utilisée aussi en d'autres domaines, peut convenir dans des cas relativement simples de problèmes de coup de bélier, lorsque les conditions aux limites ne varient pas et l'on a une conduite à caractéristique

unique (*fig.* 2). Cette méthode ressemble à celle proposée par Schlag ([5]) à la différence qu'on suit directement dans le plan (x, t) les ondes physiques à partir du moment initial.

([1]) Le caractère d'ondes de calcul de (8) et (9) a été mentionné par M. Bergeron dans une discussion concernant la méthode proposée par M. Schlag ([5]).

([2]) L. Bergeron, *Du coup de bélier en hydraulique au coup de foudre en électricité*, Dunod, Paris, 1950.

([3]) N. E. Jukovski, *Bulletin de l'Association Polytechnique*, n° 5, 1898, p. 255-290 (en russe).

([4]) L. Allievi, *Ann. della Soc. degli Ingeneri ed Arhitetti*, Camila e Bertolero, Torino, 1903.

([5]) A. Schlag, *La Houille blanche*, numéro spécial A, 1957.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude de la congélation d'une lame plate dont une face est maintenue à température constante, l'autre face étant soumise à une température variable en fonction du temps (problème de Stéfan unidimensionnel).* Note (*) de MM. **Bernard Lefur, Jean Bataille** et **Jaime Aguirre-Puente**, transmise par M. Henri Villat.

Une méthode approchée de résolution du problème de Stéfan unidimensionnel est proposée lorsque les températures de congélation et de la face froide sont des fonctions quelconques du temps.

1. Le problème de Stéfan unidimensionnel a été abordé dans le cas d'une lame plate constituée par un milieu homogène isotrope à propriétés physiques constantes. La température initiale est uniforme et égale à la température T_a de la face chaude d'abscisse $x = x_0$, la température T_0 de la face froide d'abscisse $x = 0$ est une fonction quelconque du temps, la température T_F de congélation est d'abord supposée variable avec le temps, en vue d'une étude ultérieure du problème de congélation avec diffusion dans le milieu non gelé d'un soluté (liquide) ou d'un adsorbat (milieu poreux ou colloïdal). Cette congélation s'effectue à l'instant t sur une surface plane d'abscisse $x = x_F$ appelée front de congélation.

La température T_S dans le solide et la température T_L dans le liquide à la cote x et à l'instant t obéissent, si l'on néglige le transport de chaleur par convection, aux équations suivantes :

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} - \dfrac{1}{a_S}\dfrac{\partial T_S}{\partial t} = 0, \\[2mm] \dfrac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} - \dfrac{1}{a_L}\dfrac{\partial T_L}{\partial t} = 0, \end{cases}$$

a_S et a_L sont les diffusivités thermiques du solide et du liquide.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$T_S = T_0 \text{ pour } x = 0; \quad T_L = T_a \text{ pour } x = x_0; \quad T_S = T_L = T_F \text{ pour } x = x_F;$$

$$\lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial x} - \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial x} = \rho_S \Lambda \frac{dx_F}{dt} \text{ pour } x = x_F; \qquad x_F = 0 \text{ pour } t = 0,$$

λ_L et λ_S sont les conductivités thermiques respectives du milieu non gelé et du milieu gelé, ρ_S la masse volumique du milieu gelé, Λ la quantité de chaleur nécessaire pour fondre une unité de volume du milieu gelé.

2. En introduisant les grandeurs non dimensionnelles suivantes :

$$\xi = \frac{x}{x_F}; \qquad \theta_S = \frac{T_S - T_a}{T_F - T_a}; \qquad \theta_L = \frac{T_L - T_a}{T_F - T_a};$$

le système (1) devient

$$\frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2a_S}\frac{d(x_F^2)}{dt}\xi\frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} - \frac{1}{a_S}\frac{x_F^2}{T_F - T_a}\frac{dT_F}{dt}\theta_S - \frac{x_F^2}{a_S}\frac{\partial \theta_S}{\partial t} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2a_L}\frac{d(x_F^2)}{dt}\xi\frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} - \frac{1}{a_L}\frac{x_F^2}{T_F - T_a}\frac{dT_F}{dt}\theta_L - \frac{x_F^2}{a_L}\frac{\partial \theta_S}{\partial t} = 0.$$

De même, les conditions aux limites (2) s'écrivent

$$\theta_S = \frac{T_0 - T_a}{T_F - T_a} \quad \text{pour } \xi = 0; \qquad \theta_L = 0 \quad \text{pour } \xi = \frac{x_0}{x_F}; \qquad \theta_S = \theta_L = 1 \quad \text{pour } \xi = 1;$$

$$\lambda_S \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} - \lambda_L \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} = \frac{\rho_S \Lambda}{2(T_F - T_a)} \frac{d(x_F^2)}{dt} \quad \text{pour } \xi = 1.$$

3. Les dérivées temporelles peuvent être négligées si la distribution de température réduite dans la lame est quasi-stationnaire ou si l'on se trouve dans un cas de quasi-similitude (θ ne dépendant pratiquement que de ξ). Dans ces conditions, le système (3) devient un système de deux équations différentielles ordinaires par rapport à ξ

$$\frac{\partial^2 \theta_S}{\partial \xi^2} + \frac{1}{a_S} p \xi \frac{\partial \theta_S}{\partial \xi} - \frac{1}{a_S} q \theta_S = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \theta_L}{\partial \xi^2} + \frac{1}{a_L} p \xi \frac{\partial \theta_L}{\partial \xi} - \frac{1}{a_L} q \theta_L = 0,$$

où

$$p(t) = \frac{1}{2} \frac{d(x_F^2)}{dt}; \qquad q(t) = \frac{x_F^2}{T_F - T_a} \frac{dT_F}{dt}.$$

Les conditions aux limites (4) restent inchangées.

Les solutions du système (5) s'expriment à l'aide de la fonction hypergéométrique confluente de Kummer :

$$\theta_S = \frac{T_0 - T_a}{T_F - T_a} {}_1F_1\left(-\frac{q}{2p}; \frac{1}{2}; -\frac{p}{2a_S}\xi^2\right) + \frac{1 - \dfrac{T_0 - T_a}{T_F - T_a} {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p}; \dfrac{1}{2}; -\dfrac{p}{2a_S}\right)}{{}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p} + \dfrac{1}{2}; \dfrac{3}{2}; -\dfrac{p}{2a_S}\right)} {}_1F_1\left(-\frac{q}{2p} + \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\frac{p}{2a_S}\xi^2\right)\xi,$$

$$\theta_L = \frac{\left\{ {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p}; \dfrac{1}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\dfrac{x_0^2}{x_F^2}\right) {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p} + \dfrac{1}{2}; \dfrac{3}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\xi^2\right)\xi - \dfrac{x_0}{x_F} {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p} + \dfrac{1}{2}; \dfrac{3}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\dfrac{x_0^2}{x_F^2}\right) {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p}; \dfrac{1}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\xi^2\right) \right\}}{\left\{ {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p}; \dfrac{1}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\dfrac{x_0^2}{x_F^2}\right) {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p} + \dfrac{1}{2}; \dfrac{3}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\right) - \dfrac{x_0}{x_F} {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p} + \dfrac{1}{2}; \dfrac{3}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\dfrac{x_0^2}{x_F^2}\right) {}_1F_1\left(-\dfrac{q}{2p}; \dfrac{1}{2}; -\dfrac{p}{2a_L}\right) \right\}}.$$

L'équation différentielle donnant la loi de progression du front est obtenue grâce à la quatrième condition du système (4).

Dans le cas général, ces expressions relativement complexes, peuvent être exploitées en les développant au premier ordre.

Pour certains cas particuliers, elles fournissent des résultats assez simples.

4. *Supposons que* T_F *soit indépendante du temps*, θ_S et θ_L s'expriment alors simplement à l'aide de fonctions d'erreur.

Si, de plus, le milieu est semi-infini, on obtient

$$\theta_S = \frac{T_0 - T_a}{T_F - T_a}\left[1 + \frac{T_F - T_0}{T_0 - T_a}\,\frac{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{p}{2a_S}}\,\xi\right)}{\operatorname{erf}\sqrt{\frac{p}{2a_S}}}\right],$$

$$\theta_L = \frac{\operatorname{erf}c\left(\sqrt{\frac{p}{2a_L}}\,\xi\right)}{\operatorname{erf}c\sqrt{\frac{p}{2a_L}}};$$

$$\frac{T_F - T_0}{T_F - T_a}\,\frac{\sqrt{\frac{p}{2a_S}}}{\operatorname{erf}\sqrt{\frac{p}{2a_S}}}\,e^{-\frac{p}{2a_S}} - \frac{1}{\alpha^2}\,\frac{e^{-\beta^2\frac{p}{2a_S}}\,\beta\sqrt{\frac{p}{2a_S}}}{\operatorname{erf}\beta\sqrt{\frac{p}{2a_S}} - 1} = \sqrt{\pi}\,\frac{\Lambda}{c_S(T_F - T_a)}\,\frac{p}{2a_S},$$

où

$$\beta^2 = \frac{a_S}{a_L}; \qquad \alpha^2 = \frac{\lambda_S}{\lambda_L}.$$

Si T_0 est constant, on vérifie aisément qu'on obtient la solution de Stéfan-Neumann ([1]) (cas de similitude parfaite).

Si T_0 est variable en fonction du temps, l'équation différentielle (9) permet, en principe, d'obtenir p, donc x_F, en fonction de $T_0(t)$.

Si $\Lambda \gg c_S(T_a - T_F)$, p est alors petit : développons au deuxième ordre en $\sqrt{p}$; (9) devient

$$\frac{p}{a_S}\left[1 + \frac{c_S(T_F - T_0)}{3\Lambda} - 2\frac{\beta^2}{\alpha^2}\,\frac{c_S(T_F - T_a)}{\pi\Lambda}\right] - \frac{2}{\alpha^2}\,\frac{c_S(T_F - T_a)}{\Lambda\sqrt{\pi}}\,\beta\sqrt{\frac{p}{2a_S}} - \frac{c_S(T_F - T_0)}{\Lambda} = 0,$$

d'où

$$x_F = \left\{\int_0^t \frac{2a_S c_S}{\Lambda}(T_F - T_0)\left[1 - \frac{2}{\alpha^2}\,\frac{\beta}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{c_S(T_a - T_F)^2}{\Lambda(T_F - T_0)}}\right]dt\right\}^{\frac{1}{2}},$$

c_S est la chaleur spécifique du milieu gelé.

Si tout le liquide se trouve à la température de congélation ($T_a = T_F$), on retrouve la formule de Portnov ([2])

$$x_F = \left\{\int_0^t \frac{2a_S c_S}{\Lambda}(T_F - T_0)\,dt\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

(*) Séance du 10 août 1964.

([1]) Carslaw et Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford, 1960.

([2]) I. G. Portnov, *Soviet Physics*, 7, n° 3, Septembre 1962,.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Meudon, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Considérations théoriques sur la diffraction par réflexion sur des surfaces, quasiment planes, applications à la diffraction par des réseaux.* Note de M. **Armand Wirgin**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Nous discutons la validité des expressions classiques du champ dans les creux d'une surface quasiment plane de profil périodique ou non périodique, recevant une onde plane.

Une onde plane dont le vecteur de propagation est k, venant du demi-espace vide, $z > 0$, rencontre une surface cylindrique, illimitée dans les sens x et y, de conductibilité infinie, et de profil périodique. Quand les ondulations individuelles de la surface se réduisent à zéro, la surface devient le plan infini, $z = 0$. L'onde incidente est polarisée parallèlement aux sillons de la surface. Le temps intervient par exp-$i|\bar{k}|ct$.

La solution classique pour le champ total (champ incident plus champ diffracté) de ce problème a été originalement donnée par Rayleigh [1] :

$$U(x,z) = U_i(x,z) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp i\left[\left(k^i + \frac{2n\pi}{a}\right)x + \varkappa_n z\right]. \tag{1}$$

où

$$U_i(x,z) = \exp i[k_i x - \varkappa_0 z] = \text{champ incident} ; \tag{2}$$

$k_i = k\sin\theta_i$; $\theta_i = \cos^{-1}\left(\frac{\pi}{2} - \bar{k}.\bar{e}_x\right)$ $\bar{e}_x$, vecteur unitaire de l'axe x ; a, pas du réseau ;

$$k = |\bar{k}| ;$$

$$\varkappa_0 = +\sqrt{k^2 - k_i^2} ;$$

$$\varkappa_n = +\sqrt{k^2 - \left(k_i + \frac{2n\pi}{a}\right)^2}.$$

L'équation (1) représente la solution du champ sur, et au-dessus de la surface, pour le cas TE, e. i., lorsque le champ électrique incident est parallèle à Oy; pour le cas TM (i. e., lorsque le champ magnétique est parallèle à Oy) le résultat diffère de (1) par une constante. Dans tout ce qui suit, nous nous bornerons au cas TE. Nous trouvons en (1) une somme d'ondes planes, et d'ondes évanescentes, dont les amplitudes, C_n, sont des constantes. Les ondes planes sont sortantes par rapport au réseau, et les ondes évanescentes sont bornées à grande distance du réseau.

L'équation (1) est, cependant, en contradiction avec certaines idées intuitives et physiques sur la situation dans les creux de la surface. En particulier, on croit s'attendre à l'existence d'ondes rentrantes (en plus des ondes sortantes et de l'onde incidente), mais elles ne sont pas fournies par cette équation. Nous avons étudié cette question en examinant le cas où le profil de la surface n'est pas périodique, éliminant ainsi tous les

aspects dégénérés qu'un profil périodique pouvait apporter au problème. Ensuite, nous sommes passés au cas du profil périodique. Dans les deux cas, on vérifie qu'en réalité, le champ diffracté dans les creux contient des ondes rentrantes.

Au moyen de la forme, à deux dimensions, de l'intégrale Kirchhoff-Helmholtz, on trouve les solutions suivantes :

a. Profil non périodique, $z = f(x)$, *sous l'excitation* (2) :

Pour les points d'observation tel que $z \geqq [f(x')]_{\max}$,

$$\text{(3)} \qquad U(x, z) = U_i(x, z) + \int_{-\infty}^{\infty} B(s) \exp i[sx + \varkappa_s z]\, ds,$$

$$\text{(4)} \qquad B(s) = \frac{i}{4\pi\varkappa_s}\int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp - i[sx' + \varkappa_s f']\, D(x', f')\, U(x', f'),$$

où

$$\varkappa_s = +\sqrt{k^2 - s^2},$$

$$f' = f(x') \qquad [(x', z') \text{ étant un point sur la surface}],$$

$$D(x', f') = \left(\frac{df'}{dx'}\frac{\partial}{\partial x'} - \frac{\partial}{\partial z'}\right).$$

Pour les points d'observation tel que $f(x) \leqq z \leqq [f(x')]_{\max}$,

$$\text{(5)} \qquad U(x, z) = U_i(x, z) + \int_{-\infty}^{\infty} \{ B^{+}(s, x, z) \exp i[sx + \varkappa_s z] + B^{-}(s, x, z) \exp i[sx - \varkappa_s z]\}\, ds,$$

$$\text{(6)} \qquad B^{+}(s, x, z) = \frac{i}{4\pi\varkappa_s}\int_{-\infty}^{\infty} \exp - i[sx' + \varkappa_s f']\, D(x', f')\, U(x', f')\, dx',$$

$$\text{(7)} \qquad B^{-}(s, x, z) = \frac{i}{4\pi\varkappa_s}\int_{\substack{-\infty\\(-)}}^{\substack{(+)\\ \infty}} \exp - i[sx' - \varkappa_s f']\, D(x', f')\, U(x', f')\, dx'$$

où les indices (+) et (—) définissent respectivement le domaine d'intégration par $z > f'$ et $z < f'$.

b. Profil périodique, $z = f(x) = f(x + a)$, sous l'excitation (2).

Pour les points d'observation tel que $z \geqq [f(x')]_{\max}$,

$$\text{(8)} \qquad U(x, z) = U_i(x, z) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \exp i\left[\left(k_i + \frac{2n\pi}{a}\right)x + \varkappa_n z\right],$$

$$\text{(9)} \qquad B_n = \frac{i}{2a\varkappa_n}\int_0^a dx' \exp - i\left[\left(k_i + \frac{2n\pi}{a}\right)x' + \varkappa_n f'\right] D(x', f')\, U(x', f').$$

Pour les points d'observation tel que $f(x) \leqq z \leqq [f(x')]_{\max}$,

$$\text{(10)} \qquad U(x, z) = U_i(x, z) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ B_n^{+}(x, z) \exp i\left[\left(k_i + \frac{2n\pi}{a}\right)x + \varkappa_n z\right] + B_n^{-}(x, z) \exp i\left[\left(k_i + \frac{2n\pi}{a}\right)x - \varkappa_n z\right]\right\},$$

$$(11)\quad B^{+}_n(x, z) = \frac{i}{2a\varkappa_n}\int_0^a dx' \exp - i\left[\left(k_l + \frac{2n\pi}{a}\right)x' + \varkappa_n f'\right] D(x', f')\, U(x', f'),$$

$$(12)\quad B^{-}_n(x, z) = \frac{i}{2a\varkappa_n}\int_0^a dx' \exp - i\left[\left(k_l + \frac{2n\pi}{a}\right)x' - \varkappa_n f'\right] D(x', f')\, U(x', f').$$

Les équations (3)-(4) et (8)-(9), montrent qu'aux points situés au-dessus du point le plus haut de la surface (qu'elle soit périodique ou non), le champ est celui prévu par Rayleigh. Mais, les équations (5)-(7) et (10)-(12), montrent que dans les creux de la surface (périodique ou non), le champ est composé d'ondes rentrantes et sortantes — toutes les deux ayant des amplitudes qui dépendent de la position d'observation.

Les détails de l'analyse qui nous ont amené à ces résultats, seront publiés dans un prochain numéro de la *Revue d'Optique*.

(1) L. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 79, 1907, p. 399.

SPECTROSCOPIE. — *Source utilisant dans un tube capillaire une décharge, à fréquence élevée, pilotée par une étincelle glissante pour la spectrophotométrie dans l'ultraviolet de* 100 *à* 2 000 Å. Note (*) de MM. **Maurice Morlais** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

La source utilise des décharges dans un capillaire; celles-ci sont initiées par une étincelle glissante dont la fréquence est commandée par un thyratron. Le spectre obtenu, intense et riche en raies, s'étend du visible jusqu'aux rayons X. La source est stable et son spectre reproductible; elle permet les enregistrements spectrophotométriques avec les appareils à plume de type classique.

On sait que dans l'ultraviolet lointain, la réalisation de sources stables et sans fenêtre présente de grosses difficultés. Parmi ces sources, la décharge de condensateurs dans des tubes capillaires a été déjà utilisée, mais la présence d'un gaz semblait indispensable à la décharge [(1), (2)]. Ce gaz présente de nombreux inconvénients : il rend difficile l'obtention d'un vide élevé dans les appareils de mesure; il absorbe certaines radiations, complique le montage en nécessitant une alimentation en gaz de la source, et augmente le coût du fonctionnement, par suite de la nécessité d'utiliser un gaz pur. Nous avons décrit précédemment (3) une source utilisant la décharge de Lyman, amorcée à des pressions de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure à l'aide d'une étincelle glissante. Cette source avait été conçue pour donner un spectre continu avec des décharges espacées dans le temps. Au-dessous de 1000 Å, l'utilisation de spectres continus perd son intérêt par suite de la difficulté de séparer les divers ordres d'interférences, c'est pourquoi nous nous sommes efforcés de réaliser une source de même type (sans introduction de gaz), mais émettant au contraire un spectre de raies aussi intenses que possible, avec un faible fond continu; cette source devait, d'autre part, fonctionner à une cadence de décharges élevée et avec une stabilité suffisante pour permettre l'enregistrement à l'aide d'appareils à plume de type ordinaire.

La source que nous décrivons ici est de construction identique à celle qui avait été mentionnée précédemment (3) mais elle est refroidie par un jet d'air comprimé et le circuit électrique possède des caractéristiques différentes. Il est représenté par la figure 1. Pour le circuit principal de décharge, nous avons utilisé diverses capacités et diverses tensions de charge; de bons résultats ont été obtenus avec une batterie de condensateurs C_1 de type ordinaire, dont la capacité totale peut varier de 0,05 à 0,3 μF chargée sous une tension V_1 de 7 à 30 kV. L'étincelle glissante, qui assure le pilotage de la décharge, est alimentée par un dispositif auxiliaire comprenant un condensateur C_2 de 0,01 μF chargé sous $V_2 = 4$ kV; ce condensateur se décharge à travers un thyratron (Sylvania 4 C 35) entre les deux électrodes de l'étincelle glissante reliées par un support d'alumine; la tension de grille de celui-ci est obtenue à partir des signaux

carrés d'un générateur C. R. C. très basse fréquence : un montage électronique différentiateur classique simple transforme ces signaux en impulsions brèves qui commandent le rythme des décharges.

Les spectres ont été étudiés avec deux monochromateurs à réseau concave, l'un en incidence normale pour la région 500-6 000 Å [1], l'autre en incidence tangentielle pour la région 75-1000 Å [3]. Les enregistrements ont été effectués à l'aide d'un photomultiplicateur EMI 6256 S recouvert d'une couche fluorescente de terphényl et d'un potentiomètre MECI de type classique.

Nous avons essayé divers types de capillaires (silice, alumine, téflon) les meilleurs résultats ont été obtenus avec des capillaires de silice de 2 à 8 mm de diamètre intérieur et de 100 mm de longueur environ, et une

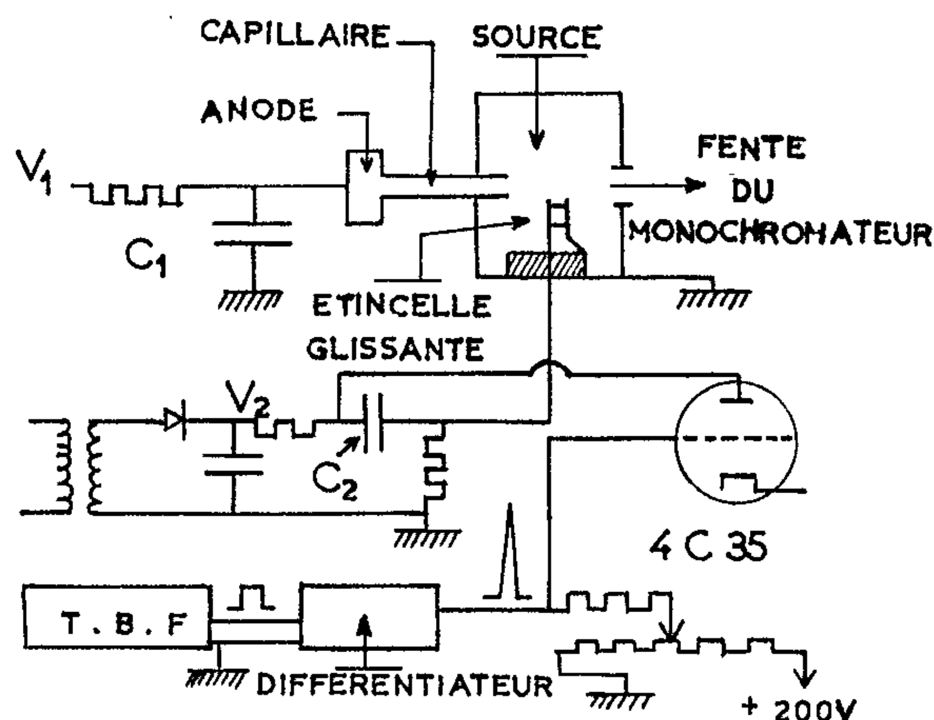


Fig. 1.

fréquence des décharges qui peut varier de 10 à 100 par seconde; la pression dans la lampe est en régime permanent de 5.10^{-1} à 5.10^{-3} mm de mercure. Lorsque V_1 croît de 7 à 30 kV, l'allure générale du spectre varie peu, mais on gagne en intensité et en stabilité.

Le pilotage par l'étincelle glissante n'est effectif que si la pression dans la lampe reste inférieure à 5.10^{-2} mm de mercure; pour des pressions supérieures, il y a autoamorçage; le spectre émis est alors différent et beaucoup moins intense. Par ailleurs, cette source permet l'obtention du spectre d'un gaz (par exemple, celui de l'hélium) en modifiant simplement l'alimentation électrique, ce qui peut faciliter certains problèmes d'étalonnage.

Un arrêt prolongé sur le sommet d'une raie permet de vérifier la stabilité de cette source; les enregistrements des raies du spectre sont reproductibles en intensité à 3 % près, même après plusieurs heures de fonctionnement. Les raies émises apparaissent assez espacées au-dessus de 2 000 Å, mais

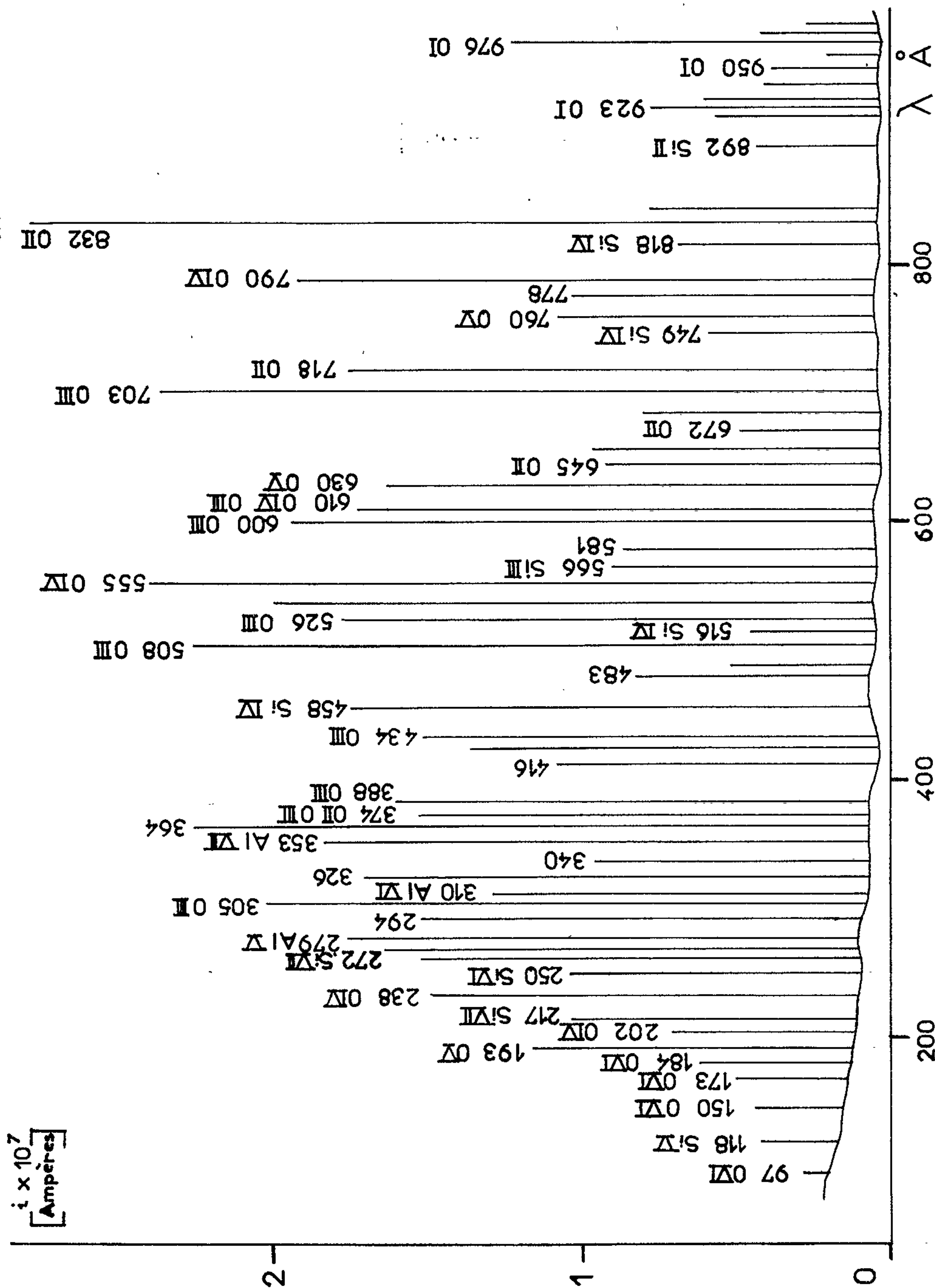

λ Å
800
600
400
200
0
1
2
i × 10⁷ [Ampères]
976 OI
950 OI
923 OI
892 SiII
832 OII
818 SiIV
790 OIV
778
760 OV
749 SiIV
718 OII
703 OIII
672 OII
645 OII
630 OV
610 OIV OIII
600 OIII
581
566 SiIII
555 OIV
526 OIII
516 SiIV
508 OIII
483
458 SiIV
434 OIII
416
388 OIII
374 OII OIII
364
353 Al VII
340
326
310 Al VI
305 OII
294
279 Al V
272 SiVI
250 SiVI
238 OIV
217 SiVII
202 OIV
193 OV
184 OVI
173 OVI
150 OVI
118 SiV
97 OVI

Fig. 2.

beaucoup plus serrées au-dessous. A titre d'exemple, la figure 2 représente une portion de spectre pour la région 100-1000 Å, enregistrée avec des largeurs de fente d'entrée et de sortie respectivement de 30 et 60 μ, un capillaire de silice et une tension $V_1 = 30$ kV. Nous avons représenté le fond continu et une partie des raies du premier ordre avec leur longueur d'onde, leur intensité relative et leur origine probable. Bien que la plupart des raies émises par la source aient pu être identifiées, nous n'en avons représenté que quelques-unes parmi les plus intenses pour des raisons de clarté de la figure, mais elles sont, en réalité, 4 à 5 fois plus nombreuses. Ces raies semblent dues surtout aux ions O I à O VI, Si II à Si VII qui proviennent de la vaporisation des parois du capillaire (avec le téflon, on obtient un spectre différent beaucoup moins riche en raies); très peu de raies proviennent du métal des électrodes (Al II à Al VII). La figure 2 montre également que l'intensité de ces raies est considérable par rapport au fond continu (celui-ci semble dû principalement au courant d'obscurité du photomultiplicateur et à la lumière diffusée). L'intensité du courant de sortie i du photomultiplicateur a été donnée à titre indicatif pour souligner l'intensité absolue de ces raies; avec un photomultiplicateur sans fenêtre, beaucoup moins sensible à la lumière diffusée de grande longueur d'onde, le rapport des intensités des raies au fond continu serait probablement meilleur du côté des courtes longueurs d'onde; mais la figure 2 montre que la source permet de travailler, dans de bonnes conditions, avec des fentes étroites, même en utilisant un photomultiplicateur de type classique et une substance fluorescente. Avec la silice et l'alumine, l'usure des capillaires est relativement lente : le même capillaire peut être utilisé pendant plus de 50 h de fonctionnement à 30kV; l'usure se traduit principalement par un évasement lent de l'extrémité cathodique, qui entraîne une diminution d'intensité du spectre. La vaporisation des électrodes est pratiquement nulle et la durée de fonctionnement de l'étincelle glissante peut être très longue (100 à 200 h). Le changement du capillaire et de l'étincelle glissante s'effectuent d'ailleurs en quelques minutes, sans déréglage optique.

Cette source intense et stable devrait faciliter beaucoup les mesures dans l'ultraviolet extrême, en permettant d'une manière simple l'enregistrement direct avec les spectrophotomètres et les monochromateurs.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) W. R. Hunter, *Proceedings of the Xth Colloqium Spectroscopicum internationale*, Washington, 1962.
(2) F. J. Comes et H. G. Salzer, *Z. Naturf.*, 18, 1963, p. 594.
(3) M. Morlais et S. Robin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 862.
(4) J. Romand et B. Vodar, *Rev. Optique*, 39, 1960, p. 167.
(5) J. Romand et B. Vodar, *Optica Acta*, 9, 1962, p. 371.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Nouveau spectre d'absorption du xénon dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mme **Nicole Damany-Astoin**, transmise par M. Alfred Kastler.

On a obtenu, entre 160 et 190 Å, un nouveau spectre d'absorption du xénon attribué à des transitions d'un électron d'une couche interne sur les niveaux excités successifs de la couche externe [$N_{IV,V}(4d) \rightarrow (np)$] constituant deux séries analogues aux séries de Rydberg, suivies d'une absorption continue correspondant à l'ionisation. On a pu en déduire les valeurs respectives des énergies des niveaux N_{IV} et N_V.

En raison de l'absence de source continue d'un emploi commode pour l'ultraviolet extrême, on connaît très mal dans ce domaine la structure des spectres atomiques, spectres qui peuvent présenter à la fois les caractères des spectres optiques classiques et ceux des spectres de rayons X. Se rattachant plus spécialement à la première catégorie il faut mentionner les processus faisant intervenir l'interaction simultanée d'un seul photon avec deux électrons : c'est le cas des spectres mis en évidence par Garton (1) entre autres, pour les vapeurs métalliques (Ba, Sr, Cu, Au, etc.) entre 3 000 et 1500 Å et, très récemment, par Madden et Codling [(2), (3)], dans les gaz rares entre 250 et 500 Å, ces derniers expérimentateurs ayant utilisé comme source le continu émis par un synchrocyclotron : dans tous les cas, seuls des électrons des couches externes sont mis en jeu.

Dans le cas du spectre de l'argon entre 2 et 8 Å, au contraire, Wuilleumier (4) a mis en évidence un processus du même type, mais faisant intervenir un électron d'une couche interne, la couche K en l'occurrence, et un électron de la couche externe M.

Enfin, on a déjà observé dans l'ultraviolet, en particulier pour le zinc (5), des spectres d'absorption résultant de l'excitation d'un électron d'une couche interne sur les orbites successives d'une couche externe, jusqu'à son ionisation : c'est à ce dernier type que nous rattachons le spectre étudié ici.

Disposant d'une source à étincelles initiées à montage coaxial, dérivée de celle mise au point par G. Balloffet et coll. [(6), (7)] et fournissant un continu relativement intense dans un large domaine spectral, nous avons exploré les spectres d'absorption des gaz rares entre 100 et 500 Å et nous présentons dans cette Note les résultats de nos observations sur le xénon. La source continue est montée sur un spectrographe à réseau en incidence rasante (8); le gaz étudié est admis directement dans l'enceinte de celui-ci et un pompage énergique entre la fente et un diaphragme isolant cette enceinte permet de maintenir un vide meilleur que 10^{-4} mm de mercure dans la chambre à étincelles pour une pression de 0,2 à 1 mm de mercure

dans le spectrographe. Avec un condensateur de 0,5 μF chargé sous 20 kV, il faut de 30 à 180 étincelles pour obtenir des noircissements corrects sur films Kodak SWR ou DC3, la largeur de la fente du spectrographe étant de 40 μ environ. Quelques raies d'émission présentes dans le spectre continu nous ont permis de déterminer les longueurs d'onde des raies d'absorption avec une précision de $\pm$ 0,05 Å (environ 150 cm^{-1}).

La figure 1 est la reproduction photographique d'un des spectres obtenus : on y observe un certain nombre de raies d'absorption qui semblent constituer deux séries distinctes, le premier terme de chacune d'elles présentant une structure qui n'apparaît qu'aux pressions les plus élevées que nous ayons utilisées, structure que nous ne pouvons résoudre dans les conditions expérimentales actuelles.

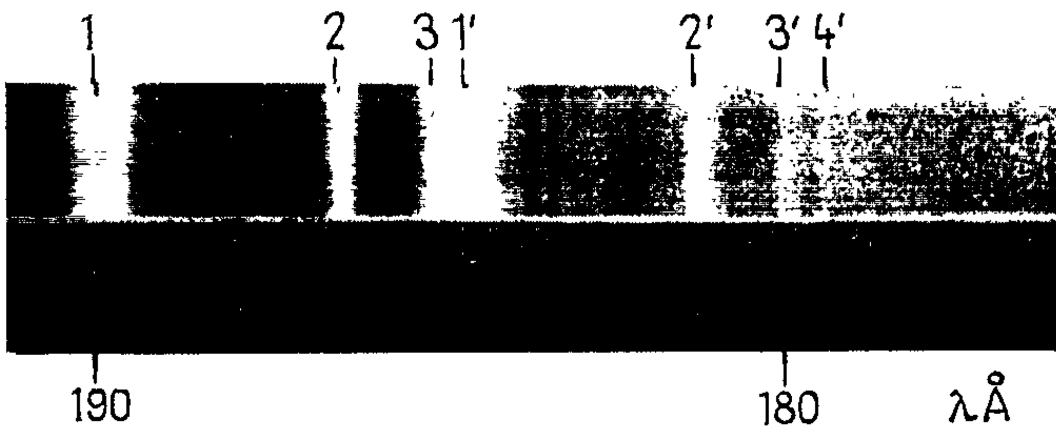


Fig. 1.

Le tableau I donne les longueurs d'onde et les nombres d'onde des maximums des raies de chaque série, ces nombres représentant la moyenne des mesures effectuées sur quatre spectres; faisant suite à chacun de ces systèmes on observe une absorption continue qui décroît vers les courtes longueurs d'onde.

TABLEAU I.

	λ (Å).	ν (cm^{-1}).		λ (Å).	ν (cm^{-1}).
1	190,6	524 600	1'	185,1	540 300
2	186,9	534 900	2'	181,6	550 700
3	185,5	539 000	3'	180,2	554 900
			4'	179,6	556 670

D'une série à l'autre, les termes sont décalés régulièrement de $15{,}8 . 10^3$ cm^{-1} et chacun des systèmes présente une allure générale tout à fait semblable à des séries de Rydberg convergeant vers un potentiel d'ionisation.

Si nous nous reportons à la configuration de l'état fondamental du xénon,

$^1S_0$	$1s^2$.	$2s^2\,2p^6$.	$3s^2\,3p^6\,3d^{10}$.	$4s^2\,4p^6\,4d^{10}$.	$5s^2\,5p^6$.
Couches	K	L	M	N	O

nous voyons qu'un électron $4d$ d'une des sous-couches du niveau N est susceptible de passer sur des orbites excitées non occupées np $(n \geq 6)$

ou $nf\,(n \geq 4)$, ces seules transitions étant permises par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. Par ailleurs, le niveau fondamental du xénon étant un état $^1S_0$, la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ (ou 0 sauf 0 — 0) conduit à des états $J = 1$ pour tous les spectres observés en absorption : les écarts successifs des niveaux $np\,(n \geq 6)$ répondant à cette condition, sont, en $cm^{-1}.10^{-3}$, 10,66, 4,23, 1,91 ([8]); les écarts que nous mesurons pour les quatre raies de la seconde série sont respectivement 10,40, 4,20 et 1,80 : ces deux ensembles de valeurs sont en assez bon accord pour que nous puissions penser que les niveaux finaux des transitions observées sont bien des niveaux $np\,(n \geq 6)$; nous n'observons pas de transitions vers des niveaux f probablement parce que le premier de ceux-ci dans l'atome de xénon, se trouve à des énergies nettement plus élevées (le niveau $4f$ se trouve au-dessus du niveau $7p$).

A notre connaissance, il n'existe pas à l'heure actuelle de données précises sur les énergies des sous-niveaux N du xénon ($Z = 54$). Si, comme nous le pensons, les spectres que nous observons correspondent à l'ionisation d'électrons $4d$ appartenant aux sous-couches N_{IV} et N_V, les énergies de celles-ci sont données exactement par la limite des séries ci-dessus. En raison du petit nombre de termes déterminés ici et de l'imprécision sur les longueurs d'onde, nous estimons qu'il est préférable, pour déterminer ces limites, d'assimiler la convergence des séries observées à celle qui, dans l'ionisation normale, conduit à XeII $^2P^0_{3/2}$ pour une énergie de 97834 cm^{-1} ([9]) au-dessus du niveau fondamental, soit 20 560 cm^{-1} au-dessus du niveau $6p$. Ceci nous conduit à 545 160 cm^{-1} pour la limite de la série I et 560 860 cm^{-1} pour celle de la série II, soit, en unité Rydberg, une valeur de 4,97 pour l'énergie du niveau N_V et de 5,11 pour celle du niveau N_{IV} : ces valeurs se placent bien entre celles déjà connues pour les deux éléments voisins de la classification périodique, l'iode ($Z = 53$) $N_V = 3,78$, $N_{IV} = 3,88$ et le césium ($Z = 55$) $N_V = 5,52$, $N_{IV} = 5,71$, comme il est de règle dans les spectres de rayons X. Nous pensons que les écarts que nous trouvons entre les différences d'énergie des niveaux np connus et ceux observés ici peuvent être attribués à la modification de l'effet de charge puisque, ici, la couche $5p$ reste complète tandis que c'est une couche interne qui présente un trou, ce qui modifie la charge du noyau.

Si notre interprétation est correcte nous devons nous attendre à trouver des spectres du même type pour un certain nombre d'autres éléments, du moins en phase gazeuse, et aussi pour des molécules, les couches internes des atomes étant généralement peu perturbées par les liaisons de ceux-ci au sein d'une molécule.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) W. R. S. Garton, *J. Quant. Spect. Rad. Trans.*, 2, 1962, p. 335.
([2]) R. P. Madden et K. Codling, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 516.
([3]) R. P. Madden et K. Codling, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 263.

([4]) F. WUILLEUMIER, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964; *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5106.
([5]) H. BEUTLER et K. GUGGENHEIMER, *Z. Phys.*, 87, 1933, p. 176.
([6]) G. BALLOFFET, J. ROMAND et B. VODAR, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4139.
([7]) G. BALLOFFET, J. ROMAND et J. KIEFFER, *Spectrochimica Acta*, 18, 1962, p. 797.
([8]) N. ASTOIN, *J. Rech. C. N. R. S.*, Bellevue, no 38, 1957, p. 1.
([9]) C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, N. B. S., 1958, III, p. 113.
([10]) LANDOLT-BORNSTEIN, *Zahlenwerte und functionen, Atom und Molekular Physik*, I-1, Springer-Verlag, Berlin, 1950.

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de l'intensité de jets moléculaires de grande vitesse.* Note (*) de M. **F. Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Pour mesurer l'intensité d'un jet moléculaire, c'est-à-dire le nombre de molécules traversant par seconde l'unité de surface de la section du faisceau, il est difficile d'utiliser les méthodes classiques lorsque ce nombre est relativement faible.

Dans de précédentes recherches [1], nous avons mesuré l'intensité de jets moléculaires de grande énergie (comprises entre 1000 et 3 000 eV) en recevant directement le faisceau dans une jauge à ionisation de sensibilité très grande, ayant une forme particulière. Cependant, étant donné que l'intensité des jets moléculaires obtenus était assez faible, de l'ordre de 10^{12} à 5.10^{13} mol/cm^2.s, l'utilisation d'une telle méthode était longue et comportait des causes d'erreurs nombreuses. C'est pour cette raison que, dans la plupart des mesures correspondant à des molécules d'argon d'énergie donnée, nous lui avons substitué la méthode qui consiste à mesurer l'émission électronique d'une surface métallique après dégazage de la surface [2]. Bien que cette dernière méthode permette des mesures rapides et soit d'une grande sensibilité, elle a cependant un inconvénient important : c'est qu'on ne connaît pas, en fonction de l'énergie des molécules reçues, le rapport γ du nombre des électrons émis au nombre de molécules rapides produisant par leur impact cette émission.

C'est pour cette raison que nous essayons actuellement, pour toutes les mesures importantes qui nécessitent la connaissance précise en valeur absolue de l'intensité du jet moléculaire, de lui substituer une méthode basée sur la détermination de l'énergie totale du faisceau moléculaire dont on mesure par ailleurs la répartition de vitesses, d'où l'énergie de translation [3]. Le jet moléculaire est reçu dans un appareil ayant une forme étudiée pour que les molécules accommodent totalement leur énergie à la température des parois avant d'en ressortir. On mesure la différence de température $\Delta\theta_0$ à l'équilibre, entre l'appareil qui reçoit les molécules, et un appareil identique, disposé toujours dans la chambre d'essai du canon moléculaire, mais à l'extérieur du jet moléculaire rapide.

Si l'on désigne par s la surface de l'orifice d'admission des molécules, par S la surface totale de l'appareil rayonnant dans la chambre d'essai, par ε la valeur moyenne du facteur d'émissivité, par ν l'intensité du jet moléculaire, par E_i l'énergie de chaque molécule (qui est sensiblement égale, à un facteur correctif près, à eV, c'est-à-dire au produit de la charge élémentaire par la tension d'accélération des ions, ou, si l'on préfère encore, à $(1/2)\, m\overline{U}^2$, $\overline{U}$ étant la vitesse quadratique moyenne des molécules de masse m, appartenant au jet moléculaire rapide), on a

$$\nu s E_i = 4 \varepsilon \sigma S T^3 \Delta\theta_0, \tag{1}$$

expression dans laquelle T est la température moyenne des deux appareils, température voisine de celle de la chambre d'essai et σ la constante de Stefan. De cette expression, on déduit ν.

Nous avons utilisé deux types d'appareils de formes différentes, choisies en fonction des résultats que nous avons obtenus sur la réflexion des molécules rapides par une surface.

a. Le premier appareil est un corps creux constitué par un tronc de cône auquel fait suite un cylindre, sur le fond duquel se trouve soudé un cône dirigé vers l'avant (*fig.* 1). Malgré la forme de l'appareil et les

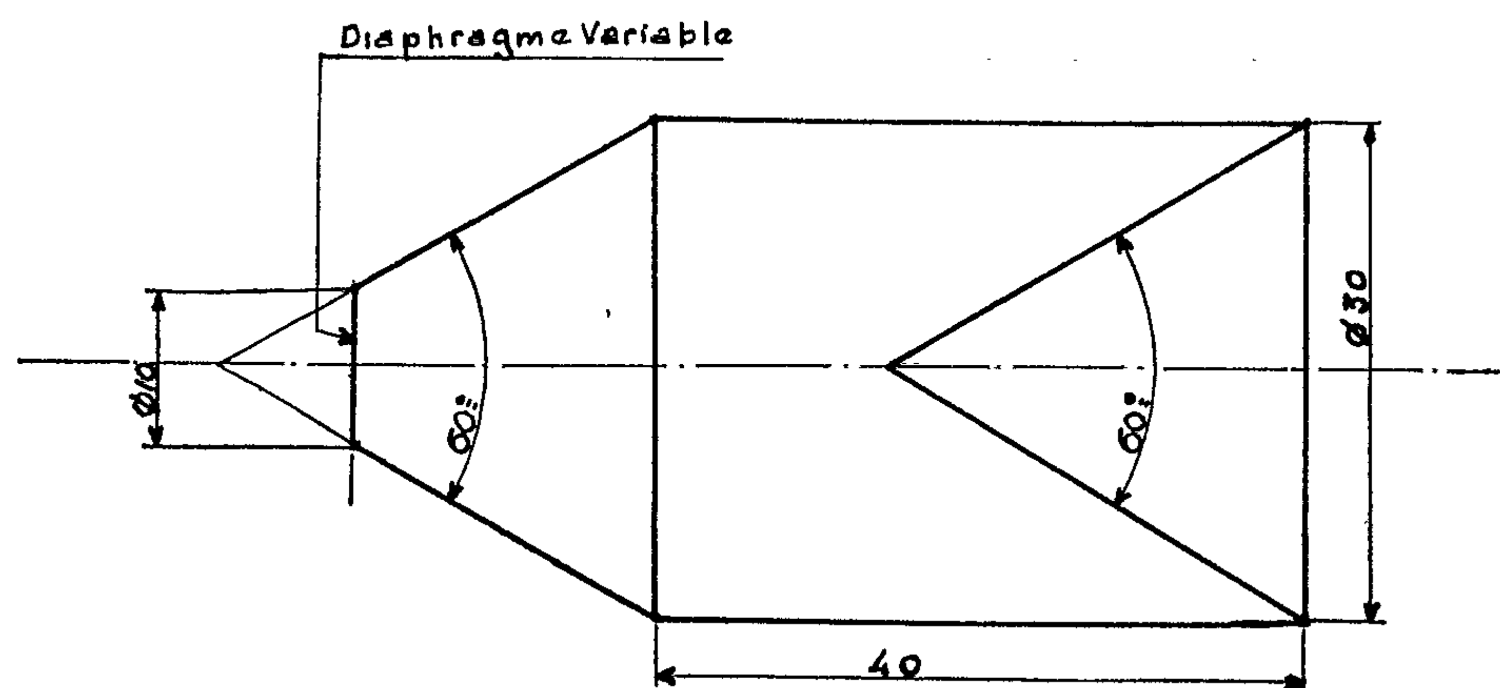


Fig. 1.

dimensions de celui-ci, un certain nombre de corrections doivent être effectuées, en particulier, on modifie *s* en utilisant des diaphragmes différents ce qui permet de calculer exactement l'élévation de température qu'on obtiendrait avec l'orifice primitif, si effectivement toute l'énergie des molécules rapides était piégée par l'appareil.

b. On utilise également un appareil plus simple, qui permet d'obtenir pour une même efficacité, une surface rayonnante plus faible, ce qui conduit à une sensibilité plus grande; cet appareil est constitué simplement par un tronc de cône s'appuyant sur un cône de même base, mais d'angle au sommet différent (*fig.* 2).

Une étude complète avec cet appareil permet d'effectuer les corrections correspondant à différentes hauteurs déterminées du tronc de cône et du cône, pour une même ouverture *s*.

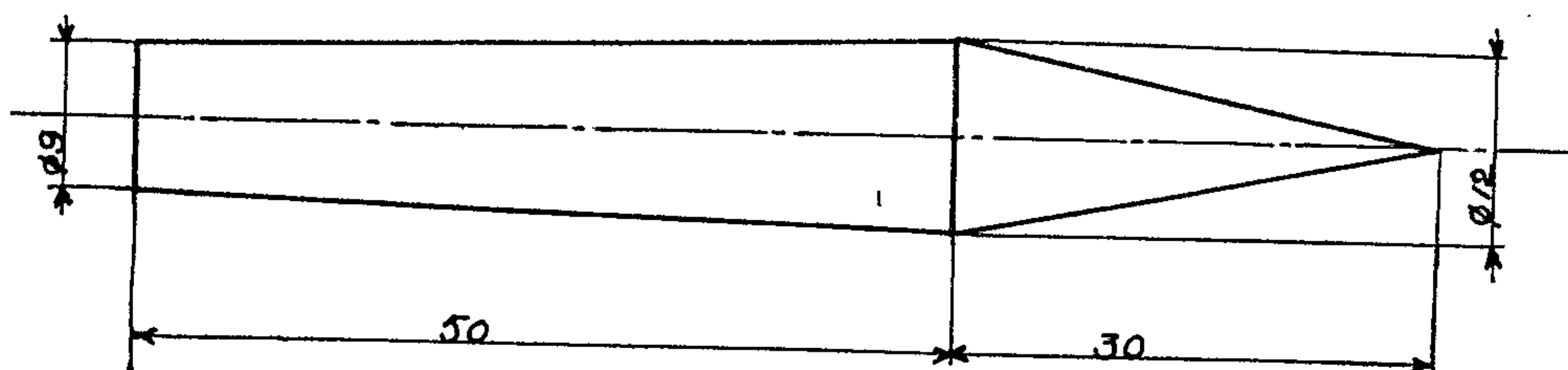


Fig. 2.

Il y a lieu de remarquer que pour l'application de la formule (1), la valeur de ε est déduite de la variation de l'élévation de température en fonction du temps, qui est de la forme

(2) $$\Delta\theta = \Delta\theta_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right),$$

avec

(3) $$\tau = \frac{m_p c}{4\varepsilon S \sigma T^3},$$

m_p étant la masse de l'appareil et c sa chaleur spécifique.

Cette mesure de ε en déterminant la constante de temps τ est contrôlée par la diminution de température en fonction du temps lorsqu'on supprime le jet moléculaire rapide. La sensibilité de l'appareil est telle qu'on peut mesurer une intensité de jet moléculaire égale à 5.10^{10} mol/cm^2.s, pour une énergie de 3 000 eV. Cette sensibilité est proportionnelle à l'énergie individuelle des molécules incidentes, c'est-à-dire qu'elle est six fois plus faible pour 500 eV.

La durée maximale de ces mesures est de l'ordre de 1 h. Avec la méthode de mesure de l'intensité du jet moléculaire au moyen d'une jauge à ionisation, il fallait, étant donné la faible élévation de pression, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} mm de mercure, répéter les mesures de manière à avoir une valeur moyenne. Il était nécessaire, d'autre part, d'effectuer plusieurs fois l'étalonnage de la jauge, en particulier avant et après une série de mesures. Plusieurs jours étaient indispensables pour accomplir toutes ces opérations. La méthode que nous utilisons actuellement a donc l'avantage d'être à la fois plus rapide, plus sensible et beaucoup plus précise.

(*) Séance du 27 janvier 1964.

(1) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1242.
(2) F. M. Devienne, J. C. Roustan et J. Souquet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 140,
(3) F. M. Devienne, R. Clapier et J. C. Roustan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2733.

(Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques. 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude des composantes de la raie d'inversion* J = 3, K = 3 *de l'ammoniac.* Note (*) de MM. **Parthasarathi Sircar** et **Jean Hardin**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les différentes composantes de la structure hyperfine de la raie d'inversion 3-3 de l'ammoniac ont été enregistrées. Les constantes magnétiques et la constante de couplage quadrupolaire *eQq* ont été recalculées à partir des résultats expérimentaux.

La structure magnétique des satellites quadrupolaires, ainsi que les satellites magnétiques de plusieurs raies d'inversion de $N_{14}H_3$ ont été déterminées par Gordon (1). Shimoda et Wang (2) ont étudié la structure hyperfine de la raie d'inversion 3-3, en utilisant un spectromètre à maser, le maser fonctionnant en oscillateur. La structure hyperfine est explorée à l'aide d'un oscillateur auxiliaire : chaque fois que la puissance venant de cet oscillateur excite une transition hyperfine, le niveau du maser décroît, et l'on enregistre ainsi la raie correspondante.

C'est cette méthode, de « détection déclenchée », que nous avons mise en œuvre (3), pour tenter d'observer toutes les composantes prévues théoriquement, compte tenu de la résolution de notre spectromètre qui est de l'ordre de 7 kHz.

Pour un état d'inversion l'énergie d'interaction hyperfine, peut se mettre dans le cas de la raie 3-3 sous la forme suivante :

$$W_{hf} = eqQ\left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right]\left[\frac{\frac{3}{4}C'(C'+1) - I_N(I_N+1)J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)2I_N(2I_N-1)}\right]$$ Interaction quadrupolaire due au noyau d'azote

$$+\left[a + \frac{(b-a)K^2}{J(J+1)}\right]\frac{C'}{2}$$ Interaction magnétique entre le moment magnétique de l'azote et la rotation moléculaire

$$+\left[A + \frac{CK^2}{J(J+1)}\right]\frac{D'E'}{4F_1(F_1+1)}$$ Interaction magnétique entre le moment magnétique des noyaux d'hydrogène et la rotation moléculaire

$$+\frac{2g_H g_N \mu_0^2}{r_{NH}^3}\left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\beta\right)\left[1 - \frac{3K^2}{J(J+1)}\right]\frac{D'}{2F_1(F_1+1)}$$

$$\times\left\{\frac{\frac{3}{4}C'^2 + C'J(J+1) - I_N(I_N+1)J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}\right\}$$ Interaction magnétique entre le noyau de l'azote et les noyaux de l'hydrogène

$$+\frac{3}{4}\frac{(g_H\mu_0)^2}{r_{NH}^3}\left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right]\left[\frac{D'^2 + D' - 5F_1(F_1+1)}{2F_1(F_1+1)(2F_1-1)(2F_1+3)}\right]$$

$$\times\left[\frac{\frac{3}{2}E'(E'-1) - 2F_1(F_1+1)J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}\right]$$ Interaction magnétique entre les noyaux d'hydrogène

où

$$C' = 2(\vec{I}_N.\vec{J}), \qquad D' = 2(\vec{I}.\vec{F}_1), \qquad E' = 2(\vec{F}_1.\vec{J}),$$

$\vec{J}$, moment cinétique de la molécule, sans spin des noyaux;

$\vec{I}_N$, spin du noyau d'azote;

$\vec{F}_1$, somme de $\vec{J}$ et de $\vec{I}_N$;

$\vec{I}$, somme des spins des trois noyaux d'hydrogène;

$\vec{F}$, somme de $\vec{F}_1$ et de $\vec{I}$;

g_H, g_N, facteur de Landé des noyaux d'hydrogène et d'azote;

r_{HH}, r_{NH}, distances interatomiques;

μ_0, magnéton nucléaire;

β, angle que fait l'axe moléculaire, avec l'axe joignant l'atome d'azote à un atome d'hydrogène.

Pour la raie J = 3, K = 3, nous avons calculé les constantes magnétiques

$$X = a + \frac{3(b-a)}{4}, \qquad Y = A + \frac{3C}{4}$$

et la constante de couplage quadrupolaire eQq.

Dispositif expérimental. — Le schéma du spectromètre est indiqué par la figure 1.

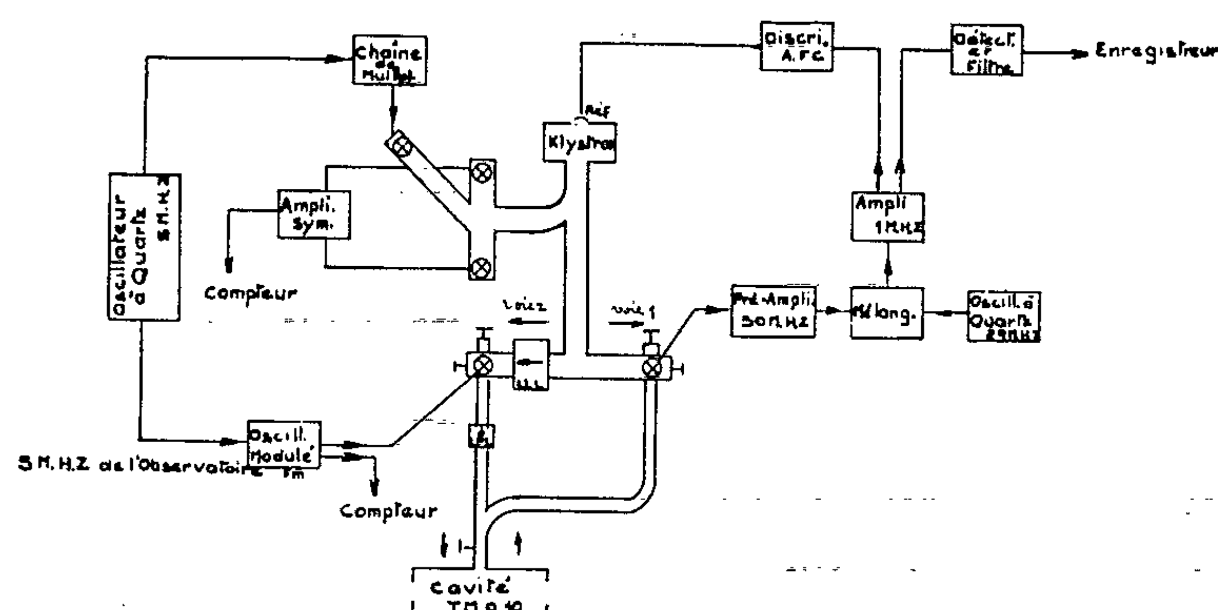


Schéma du Spectromètre

Fig. 1.

Le maser utilisé est un maser classique à ammoniac ([4]) fonctionnant avec une cavité à une entrée, résonnant dans le mode TM 010.

Un klystron X 13, de fréquence F_K, accroché en fréquence sur le maser permet :

— voie 1 : la détection harmonique (ordre 2) du signal maser de fréquence F_M, la moyenne fréquence f_i étant 30 MHz,

$$f_i = F_M - 2F_K = 30 \text{ MHz},$$

— voie 2 : la production du signal destiné à exciter les raies satellites de fréquence F_S

$$F_S = 2F_K + F.$$

En faisant varier continûment la fréquence de l'oscillateur auxiliaire F, on balaie l'ensemble de la bande de fréquences où se trouvent les raies satellites. Le signal d'excitation F_S est la bande supérieure de modulation, provenant du battement entre 2 F_K et F, dans un mélangeur à diode 1 N 26.

Le signal de moyenne fréquence f_i, après amplification, changement de fréquence et détection est envoyé sur un galvanomètre enregistreur et y donne une déviation proportionnelle au niveau d'oscillation du maser.

La diminution de ce signal, lorsqu'une raie satellite est excitée, donne le profil de cette raie. La figure 2 montre l'enregistrement des raies magnétiques supérieures.

Pour mesurer la fréquence des raies satellites, on mesure F_K et F à l'aide d'un compteur électronique.

SATELLITES MAGNETIQUES

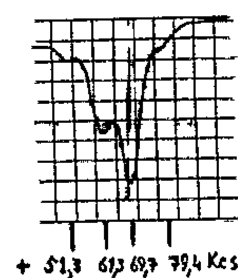


Fig. 2.

La mesure des fréquences, utilise une chaîne de multiplication de fréquence, pilotée par un oscillateur à quartz à 1 MHz, de marche connue, de l'observatoire de Besançon. Ceci permet de donner les valeurs des fréquences mesurées dans une échelle de temps atomique.

Résultats. — Nous avons pu observer 31 raies sur les 34 observables théoriquement. Les valeurs des écarts de fréquence, exprimés en kilohertz (kHz), des raies satellites par rapport à une raie centrale théorique non déplacée par effet de structure hyperfine, et de fréquence

$$F_{Mth} = 23\,870\,129\,420 \text{ Hz}$$

sont donnés dans le tableau suivant, ainsi que les écarts mesurés par Gordon et Shimoda-Wang.

La colonne de droite de chaque tableau partiel concerne les raies dont la fréquence est supérieure (Sup) à celle de la raie centrale; la colonne de gauche, les raies dont la fréquence est inférieure (Inf).

Nos des raies.	Fréquences calculées.		Fréquences mesurées (Lab. Horloge atomique), Besançon.		Fréquences mesurées par Gordon.		Fréquences mesurées par Shimoda.	
	Sup. (kHz).	Inf. (kHz).	Sup. (kHz).	Inf. (kHz).	Sup. (kHz).	Inf. (kHz).	Sup. (kHz).	Inf. (kHz).
			Satellites quadrupolaires extérieurs.					
1......	2 456,0	−2 456,3	2 453,2 ± 1,4	*x*	–	–	–	–
2......	2 447,4	−2 447,7	2 446,8 ± 1,4	−2 444,6 ± 2,5	–	–	–	−2 446,4
3......	2 384,4	−2 384,7	2 385,0 ± 0,8	−2 384,4 ± 1,2	2 383,5	–	–	−2 384,8
4......	2 366,2	−2 366,5	2 366,4 ± 1,2	−2 365,4 ± 1,6	2 365,0	–	–	−2 365,8
5......	2 325,3	−2 325,6	2 324,6 ± 0,8	−2 324,4 ± 1,0	2 323,0	–	–	−2 324,2
6......	2 313,0	−2 313,3	2 312,8 ± 0,8	−2 312,5 ± 1,2	2 311,0	–	–	−2 312,7
7......	2 303,6	−2 303,9	2 304,1 ± 0,8	−2 304,4 ± 1,2	2 303,0	–	–	−2 305,0
			Satellites quadrupolaires intérieurs.					
8......	1 689,4	−1 690,2	1 689,7 ± 0,8	−1 689,7 ± 0,9	1 689,0	–	–	–
9......	1 682,0	−1 682,8	1 681,5 ± 1	−1 681,3 ± 1,2	1 680,0	–	–	–
10......	1 628,9	−1 629,7	1 626,6 ± 2,0	−1 628,7 ± 2,3	–	–	–	–
11......	1 619,4	−1 620,2	1 618,9 ± 1,2	−1 620,6 ± 1,1	–	–	–	–
12......	1 559,7	−1 560,5	1 556,6 ± 1,9	−1 557,6 ± 2,5	–	–	–	–
13......	1 548,3	−1 549,1	1 546,5 ± 1,4	−1 547,9 ± 2,5	–	–	–	–
			Satellites magnétiques.					
14......	82,2	− 80,2	79,4 ± 2,5	*x*	–	–	–	–
15......	69,9	− 70,7	69,7 ± 0,7	− 69,8 ± 0,9	70,4	−71,0	–	–
16......	60,4	− 62,8	61,3 ± 0,8	− 62,1 ± 1,1	60,9	−62,5	–	–
17......	50,9	− 50,1	51,3 ± 2	*x*	–	–	–	–

Pour les raies non résolues, il a été tenu compte des poids statistiques de chaque composante. Les valeurs des constantes magnétiques recalculées d'après ces résultats sont :

$$X = 6{,}7 \pm 0{,}4\ \text{kHz}, \qquad Y = -18{,}7 \pm 0{,}5\ \text{kHz},$$
$$eQq = -4\,094{,}8 \pm 2\ \text{kHz},$$

Des expériences sont en cours au laboratoire, en vue de mesurer la fréquence des raies satellites avec une précision plus grande.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) GORDON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1253.

(2) SHIMODA et WANG, *Rev. Sc. Instr.*, 26, 1955, p. 1148.

(3) P. SIRCAR, *Thèse*, Paris, 1964.

(4) J. HARDIN, *Thèse*, Besançon, 1962.

(Laboratoire de l'Horloge atomique, C. N. R. S., Section de Besançon.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mesure de structures hyperfines de niveaux du cadmium excités par bombardement électronique.* Note (*) de Mme **Mireille Barrat**, transmise par M. Alfred Kastler.

Utilisant un dispositif expérimental déjà décrit [(1), (2)] nous avons déterminé par résonance magnétique les structures hyperfines de certains niveaux de l'atome de cadmium et de l'ion cadmium Cd^+ excités par bombardement électronique. Les seuls niveaux dont on puisse espérer déterminer ainsi la structure sont ceux qu'on peut étudier par cette méthode dans le cas des isotopes pairs (2). Parmi ceux-ci, les niveaux $5\,^3P_1$ et $5\,^3P_2$ ont une structure hyperfine déjà connue avec une grande précision (3). Pour les niveaux $4\,^3F_4$ de l'atome Cd et $(4d^9 5s^2)\,^2D_{3/2}$ de l'ion Cd^+, le rapport signal sur bruit est faible dans le cas des isotopes pairs; aucune résonance magnétique n'a été observée dans le cas des isotopes impairs, pour lesquels le nombre de sous-niveaux Zeeman est plus grand et le taux de polarisation des raies optiques, ainsi que le rapport signal sur bruit, beaucoup plus faible. Seuls ont donc pu être étudiés les niveaux $5\,^1D_2$ et $6\,^1D_2$ de l'atome Cd et le niveau $(4d^9 5s^2)\,^2D_{5/2}$ de l'ion Cd^+. La précision que nous pouvons obtenir étant médiocre et ne permettant pas de mesurer d'anomalies de structure hyperfine, nous n'avons fait de mesures que dans le cas de l'isotope ^{113}Cd, de même spin nucléaire $I = 1/2$ que l'autre isotope impair stable ^{111}Cd, en opérant avec un mélange isotopique enrichi à 96 % en ^{113}Cd.

1. *Niveaux* $(5s5d)\,^1D_2$ *et* $(5s6d)\,^1D_2$ *de l'atome* Cd. — La structure hyperfine de ces niveaux est faible [elle serait rigoureusement nulle dans le cas d'un couplage (L, S) pur si elle était due uniquement à l'interaction de l'électron *s* avec le noyau]. A partir de la théorie de la structure hyperfine en couplage intermédiaire [(4), (5)] et des structures hyperfines mesurées optiquement des niveaux $5\,^3D$ et $6\,^3D$ (6), on peut prévoir des valeurs des constantes A de l'interaction $A\vec{I}.\vec{J}$ de l'ordre de 40 MHz. D'autre part, la largeur naturelle des raies de résonance magnétique est assez grande, de l'ordre de 5 MHz (2). On pourrait tenter de mesurer la structure hyperfine par l'observation de transitions $F = 5/2 \rightleftharpoons F = 3/2$ (F, nombre quantique de moment cinétique total). Mais les énergies des sous-niveaux Zeeman $(F = 3/2, m)$ et $(F = 5/2, m \text{ ou } m \pm 1)$ sont représentées en fonction du champ magnétique statique H_0 par des courbes de pentes très voisines. Si l'on opère à fréquence fixe en balayant en champ magnétique, on observera donc des résonances très larges. Si l'on opère avec H_0 fixe et en balayant en fréquence, il est difficile de maintenir constante l'amplitude H_1 du champ haute fréquence. En raison des dérives du signal optique, dues à l'action sur les trajectoires électroniques d'une variation du champ

statique ou du champ haute fréquence, il serait difficile dans l'un ou l'autre procédé, d'identifier à coup sûr une résonance magnétique peu intense.

Nous avons donc préféré opérer par le procédé utilisé par Descoubes ([7]) dans le cas de l'hélium. Soit $\nu_0 = g_J \mu_0 H_0/h$ la fréquence de résonance des isotopes pairs au champ H_0 (g_J, facteur de Landé du niveau considéré des isotopes pairs; μ_0, magnéton de Bohr) et posons $x = \nu_0/A$. Pour les isotopes impairs, en champ H_0 très faible ($x \ll 1$), les transitions $\Delta F = 0$ correspondent aux facteurs de Landé $g_F = 1,2$ pour $F = 3/2$ et $g_F = 0,8$ pour $F = 5/2$. Pour la zone de valeurs de H_0 correspondant au découplage entre $\vec{I}$ et $\vec{J}$, les résonances magnétiques apparaissent comme les composantes d'un doublet; chacune des composantes est constituée en réalité de plusieurs résonances qui se recouvrent plus ou moins selon le rapport entre leur largeur naturelle et leur distance. Les facteurs de Landé apparents de ces résonances peuvent être calculés théoriquement en fonction de x. La comparaison avec les facteurs de Landé apparents donnés par l'expérience permet de connaître x aux valeurs de H_0 correspondant aux résonances, et d'en déduire A. La précision est médiocre, car le rapport signal sur bruit ne dépasse pas 5 dans le cas du niveau $6\,^1D_2$ et 2 dans le cas du niveau $5\,^1D_2$. Nous avons trouvé :

$$A(5\,^1D_2) = 25 \pm 10\ \text{MHz},$$
$$A(6\,^1D_2) = 28 \pm 4\ \text{MHz}.$$

2. *Niveau* $(4d^9 5s^2)\,^2D_{5/2}$ *de l'ion* Cd^+. — La structure hyperfine de ce niveau est assez grande et a été déterminée optiquement ([8]); les mesures optiques donnent une constante d'interaction $A = 820 \pm 60$ MHz. La structure fine de la configuration $(4d^9 5s^2)\,^2D$ permet de prévoir $A = 840$ MHz ([4]). Dans ce cas, la largeur des raies de résonance magnétique n'est que de 0,4 MHz et le rapport signal sur bruit est bon ([2]). Il reste difficile cependant d'observer les transitions $\Delta F = 1$ en champ faible. Nous ne disposions, d'autre part, que d'un champ statique H_0 de 100 gauss au maximum, correspondant à

$$x = \frac{\nu_0}{A} = \frac{g_J \mu_0 H_0}{hA}$$

de l'ordre de 0,2. Les transitions $\Delta F = 0$ du niveau $F = 3$ ($g_F = 1$) doivent donner alors des raies nettement résolues, alors que celles du niveau $F = 2$ ($g_F = 1,4$) doivent seulement donner une raie élargie. On observe effectivement à la fréquence de 137 MHz une raie de largeur 1,1 MHz au facteur de Landé $g_F = 1,4$ et deux raies bien résolues, symétriques autour d'une position correspondant au facteur de Landé $g_F = 1$. La distance ΔH_0 à fréquence fixe ν_0 de deux raies $(m \rightleftharpoons m+1)$ et $(-m \rightleftharpoons -m-1)$ du niveau $F = 3$ est donnée par

$$\frac{\Delta H_0}{H_0} = \frac{\Delta x}{x} = K\frac{\nu_0}{A},$$

avec

$$K = \frac{2}{15} \text{ pour } m = 2, \qquad K = \frac{2}{25} \text{ pour } m = 1 \qquad \text{et} \qquad K = \frac{2}{75} \text{ pour } m = 0.$$

Les valeurs de A qu'on peut déduire de l'écart observé ΔH_0 sont : $A = 1260 \pm 50$ MHz ou $A = 760 \pm 30$ MHz ou $A = 250 \pm 10$ MHz selon qu'on admet que les transitions observées correspondent à $m = 2, 1$ ou 0 respectivement. Seule la deuxième hypothèse est compatible tant avec les mesures optiques qu'avec les prévisions théoriques. On en déduit $A = 760 \pm 30$ MHz.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) J. C. Pebay-Peyroula, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669.

(2) Mme M. Barrat et J. P. Barrat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1463.

(3) R. F. Lacey, *Ph. Thesis*, M. I. T., 1959; W. Faust, M. N. Mc Dermott et W. Lichten, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 469; P. Thaddeus et R. Novick, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1774.

(4) H. Kopfermann, *Nuclear Moments*, Academic Press Inc., 1958.

(5) G. Breit et L. Wills, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 470.

(6) Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6e édition, I, 5, p. 27.

(7) J. P. Descoubès, B. Decomps et J. Brossel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4005.

(8) H. G. Kuhn et S. A. Ramsden, *Proc. Roy. Soc.*, A, 237, 1956, p. 485.

(Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Action de broyages prolongés sur l'oxyde de zinc.*

Note (*) de MM. **Yusuf Tekiz** et **Charles Legrand**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les échantillons soumis à un broyage intensif dans un vibrobroyeur sont examinés par diffraction de rayons X et par microscopie électronique. Les effets de fragmentation et de perturbation du réseau peuvent être séparés.

L'un de nous a montré ([1]) qu'un broyage énergique s'appliquant à des composés minéraux, peut entraîner des modifications structurales importantes et même faire disparaître leur caractère cristallin. Il a semblé intéressant d'examiner l'influence du broyage sur un corps de structure différente de celle des silicates utilisés précédemment : l'oxyde de zinc. Rappelons d'abord que le mode de broyage joue un rôle important. L'expérience a montré que, pour obtenir des altérations de structure ou de cristallinité, il fallait recourir à des techniques de broyage mettant en jeu une grande énergie. Les broyeurs à boulets ne se révèlent pas efficaces; il faut employer des appareils où l'énergie cinétique des galets en mouvement soit considérable.

Le vibrobroyeur utilisé comporte un bol cylindrique de diamètre intérieur 104 mm et de profondeur 45 mm; le galet mobile cylindrique de diamètre 70 mm et de hauteur 45 mm pèse 1350 g. Malgré sa dureté, l'acier qui constitue ces éléments apporte des traces de fer au corps broyé lorsque les durées de broyage sont élevées; dans notre cas, cet apport n'est pas gênant. Un moteur tournant à 800 t/mn entretient le mouvement complexe d'oscillation de l'ensemble. Les durées de broyage variaient entre quelques minutes et quelques heures. Pour assurer la meilleure reproductibilité du broyage, une quantité constante de matière (20 g) était employée à chaque opération.

L'oxyde de zinc initial, très pur, était bien cristallisé et donnait un diagramme de diffraction de rayons X en parfait accord avec les données de la littérature ([2]) sans élargissement de raie par rapport au diagramme fourni par une poudre de quartz dont la taille des grains variait entre 5 et 10 μ. L'examen au microscope électronique a montré que les dimensions des particules de l'oxyde de zinc étaient comprises entre 0,5 et 1 μ.

Les techniques utilisées pour étudier l'influence du broyage ont été la diffraction de rayons X et la microscopie électronique.

Nous avons employé un diffractomètre équipé d'un compteur proportionnel et toutes précautions étaient prises pour que les enregistrements effectués sur les divers échantillons s'opèrent dans les mêmes conditions; en particulier, la même masse d'échantillon était employée pour chaque enregistrement.

En microscopie électronique, une méthode a été mise au point pour obtenir des dispersions très homogènes permettant l'évaluation statistique des cristallites sur les photographies obtenues au moyen d'un compteur de particules. La répartition des dimentions de 2 000 particules permettait d'obtenir par un calcul simple la taille moyenne ε des grains. Les mesures les plus précises par diffraction de rayons X ne montrent aucune variation de paramètre du réseau. Par contre, le rapide élargissement des raies traduit l'effet de fragmentation et aussi les fluctuations des paramètres dont la répartition statistique autour de la valeur moyenne inchangée s'élargit assez vite. Nous nous trouvons dans un cas où les deux effets peuvent être séparés dans une certaine mesure.

L'élargissement β des raies a été obtenu au moyen de la relation de Warren : $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, B mesurant la largeur de la raie expérimentale et b sa largeur « instrumentale ». Par largeur, nous entendons la largeur intégrale, rapport de l'aire de la raie α_1 à la hauteur de son pic. Le tracé des raies α_1 a été effectué avec la méthode déjà décrite par l'un de nous ([3]).

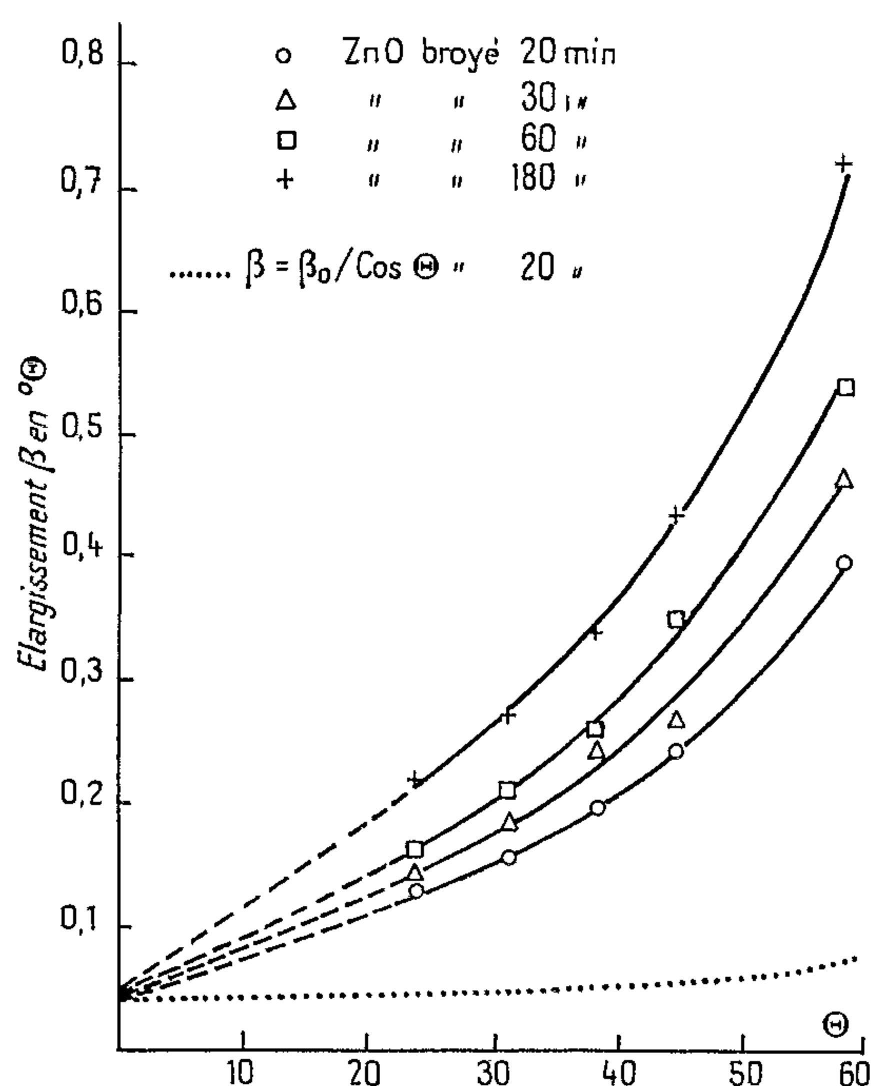


Fig. 1.

La relation de Warren a été choisie préférentiellement à celle de Scherrer, $\beta = B - b$, parce que l'analyse du profil des raies a montré une forme qui s'apparente mieux à une forme gaussienne qu'à celle de Cauchy, ce qui autorise d'après Warren ([4]) l'emploi de cette relation.

La figure 1 montre pour des échantillons broyés, pour des durées croissantes, les élargissements β en fonction de θ, l'angle de diffraction. Les courbes expérimentales ont été extrapolées jusqu'à leur rencontre

avec l'axe $\theta = 0$. En ces points où tg θ est nulle, la fragmentation doit être seulement responsable des valeurs de $\beta_0 = \lambda/\varepsilon$ qui permettent le calcul de ε. Par ailleurs, ε a été déterminé directement, comme nous l'avons dit, par microscopie électronique. Le tableau suivant montre une assez bonne concordance des deux sortes de mesures.

Durée du broyage	20 mn.	60 mn.	180 mn.
ε déterminé par la mesure de β_0 (Å)	2 205	1 960	1 760
ε déterminé par microscopie (Å)	2 550	2 125	1 950

Si, pour ces courbes expérimentales, on trace pour chacune d'elles la courbe $\beta_0/\cos\theta$, on obtient des tracés qui demeurent très au-dessous des précédents. Pour la clarté de la figure 1 une seule de ces courbes a été représentée en pointillé; elle correspond au broyage de 20 mn. L'écart de ce tracé avec la courbe expérimentale correspondante montre que, même pour ce broyage de faible durée, un important effet de perturbation du réseau s'ajoute à celui de la fragmentation. Si l'on admet un effet additif de la fragmentation et des perturbations du réseau, β peut s'écrire $\beta = (\lambda/\varepsilon\cos\theta) + P\,\mathrm{tg}\,\theta$; le terme P est explicité pour les métaux, par exemple par Taylor ([5]) sous la forme $4\bar{\sigma}/E_{hkl}$, où $\bar{\sigma}$ représente la tension moyenne et E_{hkl} le module d'élasticité. Le calcul de P peut être effectué à partir des données expérimentales.

	Valeur de P.				
Angle (°θ)	23,68.	31,33.	38,38.	44,71.	58,04.
Broyage 20 mn	0,207	0,190	0,190	0,198	0,205
» 30 »	0,233	0,225	0,263	0,212	0,243
» 60 »	0,320	0,297	0,277	0,312	0,265
» 3 h	0,405	0,366	0,356	0,373	0,397

On vérifie qu'une constance approximative est obtenue pour chaque durée de broyage et que ce terme P augmente avec la durée du broyage. Pour un broyage de 12 h, le diagramme de diffraction ne laisse plus apparaître que les trois premières raies, les autres n'étant plus mesurables.

Nous avons tenté de restaurer le réseau initial par un traitement thermique fixé à 600° pendant 24 h, ce qui a semblé suffisant pour obtenir un profil de raie qui n'évolue plus. On observe dans tous les cas une restauration partielle. La figure 2 correspond à un broyage de 3 h. La courbe 1 reproduit les élargissements dus au broyage initial, la courbe 2 correspond à l'échantillon « restauré » et la courbe 3 à $\beta = \beta_0/\cos\theta$. Le même phénomène est observé pour les autres durées de broyage. Nous n'avons jamais obtenu une restauration complète du réseau.

Il était aussi intéressant de déceler si les perturbations créées par le broyage affectent toute la masse des cristallites ou simplement les régions les plus superficielles. Pour cela, nous dissolvions une fraction connue de

l'échantillon dans HCl dilué de façon à éliminer les portions les plus superficielles des particules. On dissolvait ainsi 60 à 80 % de la masse totale. Pour un échantillon broyé pendant 20 mn, les particules restantes montrent nettement une meilleure cristallisation, ce qui signifie que les régions périphériques des cristallites sont les plus perturbées. Pour des durées de broyage plus élevées, nous n'avons pas observé de différence sensible; dans ce cas, les déformations du réseau se sont propagées dans toute la masse des particules.

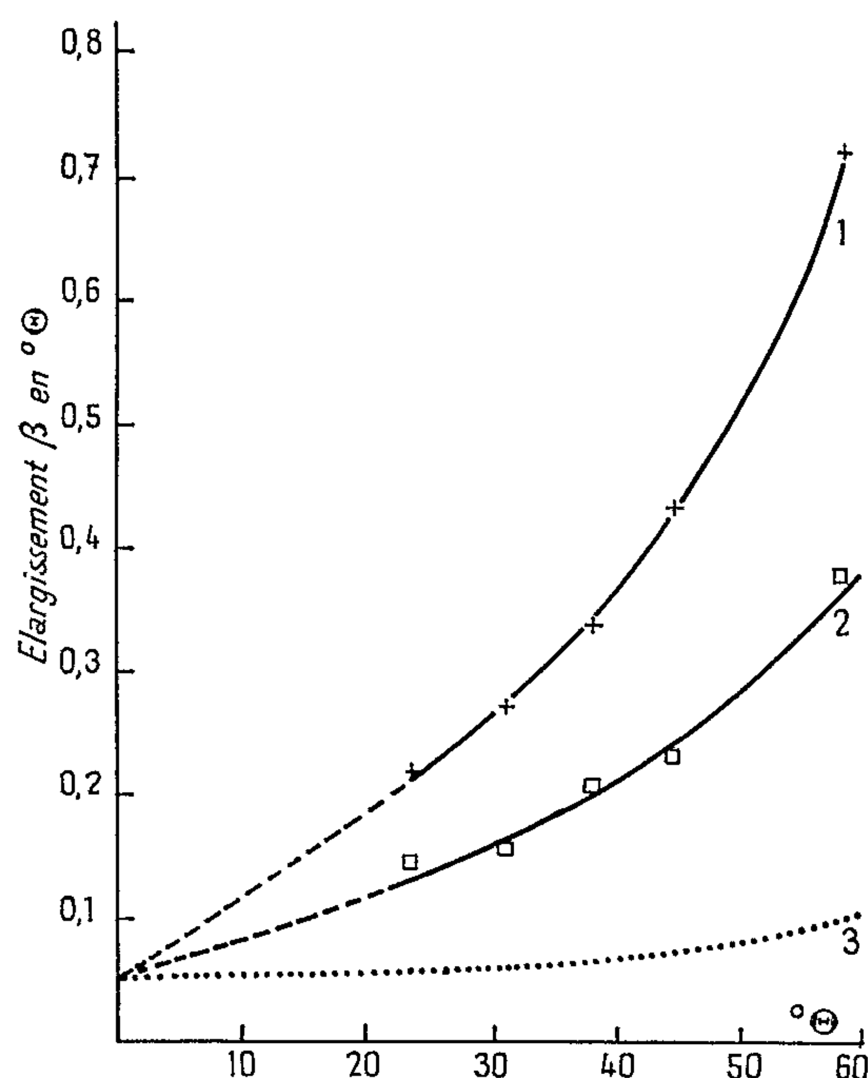


Fig. 2.

En résumé, dans le cas de l'oxyde de zinc, malgré des broyages prolongés mettant en jeu une grande énergie, la fragmentation semble atteindre une limite qui demeure assez élevée : environ 1500 Å, comme dimension moyenne. Par contre, nous avons mis en évidence des perturbations de réseau qui se partageraient entre des fluctuations des paramètres qu'on peut faire disparaître par action thermique et des défauts plus localisés qui ne participent pas à cette restauration.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) C. Legrand et J. Nicolas, *Transactions of the VIIth International Ceramic Congress*, London, 1960.
(2) *Standard X-Ray Diffraction, Powder Patterns*, II, 1953, p. 25.
(3) Y. Tekiz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 772.
(4) B. E. Warren et J. Biscoe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 21, 1938, p. 49.
(5) A. Taylor, *X-Ray Metallography*, John Wiley and Sons, 1961, p. 787.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mise en évidence expérimentale d'un phénomène nouveau : l'effet inertial de spin sur corps d'épreuve ferromagnétique.* Note de MM. **Charles Goillot** et **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Proposée par l'un d'entre nous (1), l'expérience destinée à éprouver la valeur physique de la théorie des effets inertiaux de spin (E. I. S.) (2) a été exécutée les 11-12, 12-13 et 15-16 août 1964 sur un montage original.

1. Description sommaire de l'expérience. — Le corps d'épreuve (C.E.) est constitué d'un alliage ternaire ferromagnétique Fe-Co-V de haute pureté « Vacoflux 50 » élaboré par métallurgie sous vide à la Vacuumschmelze A. G. (Hanau) (3).

A partir de cet alliage, des C. E. tubulaires ont été obtenus par voie mécanique, les dimensions finales étant : diamètres, interne $\varnothing_i = 0{,}90$, externe $\varnothing_e = 1{,}10$ mm; longueur $a = 1{,}55$ mm. La taille délicate de ces alliages a pu être effectuée avec une tolérance de 2 μ par le Prototype Mécanique L'Etang-la-ville. Ces C. E. ont ensuite été traités par recuit magnétique dans les laboratoires de la Vacuumschmelze A. G.

L'une des extrémités d'un C. E. est pourvue d'un miroir plan face avant en quartz percé en son centre au diamètre $\varnothing_i$, de diamètre extérieur 5 mm et d'épaisseur 0,1 mm. Le plan du miroir est perpendiculaire à l'axe z du C .E., la masse totale de l'ensemble est de $M = 46{,}68 . 10^{-3}$ g.

Ce C. E. est monté avec son axe z vertical dans une suspension composée de deux groupes (supérieur et inférieur) de poutres cylindriques en quartz fondu. Celles-ci sont disposées deux à deux perpendiculaires, une de leurs extrémités étant solidaire du bâti de suspension et l'autre du C. E. Le degré de liberté préférentiel d'une telle suspension (constituée en fait de deux parallélogrammes à deux côtés déformables) est une translation verticale. Une grande attention a été portée à la rigidité des attaches, afin d'obtenir la rigidité dans les directions de déplacement indésirables et la surtension maximales.

L'équipage mobile utilisé pour la présente expérience a dans l'air normal une période propre mesurée $T \equiv 1/\nu = 12{,}7291$ Hz et une surtension $Q = 154$.

Dans le montage, le C. E. est traversé par un fil d'Ag 1/4 dur vertical parfaitement rectiligne, de diamètre $\varnothing = 0{,}20$ mm et de longueur environ 300 mm, ses extrémités étant équidistantes de celles du C. E. La coaxialité du C. E. et du fil est réalisée par réglages au moins au 1/100 mm.

La lecture de la position relative du C. E. dans le montage se fait interférométriquement, le miroir qu'il porte constituant le bras de mesure d'un

interféromètre à deux ondes à la Michelson (franges d'égale épaisseur localisées). L'ensemble du statif de ce montage est réalisé en matériaux dia- ou paramagnétiques.

Une enceinte métallique non magnétique enferme le montage précédent, permet de le faire fonctionner sous un vide poussé ($\cong 10^{-7}$ Torr) et réalise un montage électrique coaxial. Le groupe assurant le vide comprend un bulbe a adsorption « Vascorb » et une pompe ionique à getter « Vacion » dont l'aimant, situé en position de Gauss par rapport à l'appareil permet la compensation à $\pm$ 2 mG du champ magnétique terrestre, dans le volume occupé par le C. E. Des hublots étanches permettent les accès optiques.

Un impulseur de puissance piloté par quartz délivre au montage des impulsions de courant appropriées au basculement + et — de l'aimantation du C. E. dans des conditions de rectangularité optimale (forme et durée réglables).

2. Résultats expérimentaux. — Le C. E. présente à la rémanence une aimantation spécifique $\sigma_r = 1/4\,\pi\rho = 153$ u. é. m. C. G. S. (tenant compte du retour de l'aimantation maximale à la rémanence). Les impulsions de commande alternées créent au rayon moyen du C. E. un champ maximal de 4,72 Oe, la durée à la base étant $\tau \leqq 70$ μs. Rappelons que dans ces conditions la valeur calculée de l'E. I. S. est telle que l'amplitude crête-crête atteinte est $2A = 4Q\,eab\,\sigma/m\mathrm{M}\nu = 1{,}388$ μ, e/m désignant le rapport de la charge à la masse de l'électron, $b = (\emptyset_e - \emptyset_i)/2$. Compte tenu des possibilités de la lecture interférométrique en raie verte

Tableau I.

Période de récurrence (10^{-3} s).	Signe des impulsions de courant.	Champ d'interférences.
78,600 fondamentale $\equiv \frac{1}{\nu_0}$	+ et — alternées	Brouillage complet permanent
	+ ou — seules	Franges immobiles (4)
15,71 $\equiv \frac{2}{\nu_0}$	+ et — alternées + ou — seules	Franges immobiles de façon permanente
235,6 $\equiv \frac{3}{\nu_0}$	+ et — alternées	Brouillage complet permanent
	+ ou — seules	Franges immobiles (5) de façon permanente
314,15 $\equiv \frac{4}{\nu_0}$	+ et — alternées + ou — seules	Franges immobiles de façon permanente
392,7 $\equiv \frac{5}{\nu_0}$	+ et — alternées	Brouillage complet permanent
	+ ou — seules	Franges immobiles (5) de façon permanente
471,2 $\equiv \frac{6}{\nu_0}$	+ et — alternées + ou — seules	Franges immobiles

du Hg ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$), ce déplacement représente $1{,}388/0{,}5461 = 2{,}54\ \lambda$, soit plus de cinq interfranges.

Le tableau I groupe la première série d'observations effectuées.

3. Interprétation des résultats. — Il ressort de ce tableau que *seuls les multiples impairs de la période fondamentale, en impulsions alternées, mettent le C. E. en oscillation; ni les multiples pairs, ni les impulsions toutes d'un même signe, ne provoquent cet effet*, ce qui élimine d'emblée les artéfacts électromagnétiques dus à des défauts de symétrie cylindrique.

Charges statiques du C. E. et courants de Foucault. — Le potentiel-vecteur $\mathcal{A}$ parallèle à l'axe z crée un champ $\mathcal{E} = -\partial\mathcal{A}/\partial t$, donc sur toute charge q une impulsion $-q\int d\mathcal{A}$, nulle pour toute durée Δt englobant une impulsion de courant; le rapport τ/T étant inférieur à 10^{-3}, cet artéfact se trouve éliminé.

Force de Laplace. — Elle est négligeable du fait des faibles vitesses et de sa direction radiale.

Les effets observés sont donc complètement inexplicables par la mécanique et l'électromagnétisme classiques. Par contre, ils sont parfaitement conformes aux prévisions de la théorie de l'E. I. S.

Un perfectionnement de la théorie initiale ([1]) est cependant nécessaire. Le tableau ci-dessous résume les distributions radiales schématiques de la densité de spin σ^* et de rot σ^*.

Tableau II.

R.		$\frac{\varnothing_i}{2}$.		$\frac{\varnothing_i}{2}$.	
σ^*	o		Constant $= s$		o
rot σ^*	o	$s\,\delta\left(R - \frac{\varnothing_i}{2}\right)$	$\frac{s}{R}$	$-s\,\delta\left(R - \frac{\varnothing_e}{2}\right)$	o

L'expression de l'impulsion transversale (E. I. S.) est

$$\iiint \operatorname{rot}\sigma^*\, dv = 2\pi a s \int R\left[\delta\left(R - \frac{\varnothing_i}{2}\right) - \delta\left(R - \frac{\varnothing_e}{2}\right) + 1\right] dR$$
$$= \pi a s(\varnothing_i - \varnothing_e + \varnothing_e - \varnothing_i) = 0;$$

on voit que sous l'hypothèse où les électrons responsables du ferromagnétisme seraient tous liés, la contribution des parois cylindriques détruit exactement celle du volume intérieur ([6]). Nous pensons donc que l'effet observé est dû aux électrons non liés (les impulsions prises par les électrons du volume intérieur ne se transmettant pas au C. E.).

Ces premiers résultats ont été confirmés trois fois dans des conditions expérimentales variées. L'expérimentation se poursuit.

Les présents travaux ont été entrepris sous contrats D. R. M. E. 36-62 et terminés sous contrat D. G. R. S. T. 63-FR-156.

(1) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Cahiers de Phys.*, 13, 1959, p. 200-208; 16, 1962, p. 153-164; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466-471.

(2) O. COSTA DE BEAUREGARD, *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118.

(3) H. KELLER et H. HILLMANN, *Z. angew. Phys. dtsch.*, 14, 1962, p. 243-245.

(4) L'application prolongée d'un train d'impulsions + ou — sur cette fréquence ν_0 finit par provoquer un léger brouillage. Cet effet parasite provient à notre avis d'une insuffisance de réglage; il n'a été observé sur aucune des autres résonances.

(5) L'immobilité des franges peut être obtenue, soit en établissant une excitation + ou — seule, soit en supprimant la famille + ou — au cours d'une excitation + et —; dans ce dernier cas, le retour à l'immobilité se fait dans le temps correspondant au décrément de l'équipage.

(6) L'attention de l'un d'entre nous (O. C. de B.) a été attirée sur ce point par MM. Papapetrou, Bell et d'Espagnat.

(*Laboratoire expérimental de Théories physiques de l'Observatoire du Parc-Saint-Maur et Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre β de la transition* ($2^- \rightarrow 2^+$) (960 keV) *de l'or* 198. *Coefficient de conversion de la transition électromagnétique de* 412 keV *du mercure* 198. Note (*) de M. **Daniel Parsignault**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre β interne de ^{198}Au a été obtenu avec un spectromètre solénoïde à champ magnétique uniforme par coïncidence entre les électrons et les gammas de 412 keV.

Le spectre n'a pas la forme statistique et son facteur de forme est

$$C(W) = 1 - 0,33 W + 0,068 W^2.$$

Les coefficients de conversion de la transition de 412 keV de ^{198}Hg sont :

$$\alpha_K = (283 \pm 10).10^{-4}, \quad \alpha_L = (111 \pm 6).10^{-4}, \quad \alpha_{M+N} = (31 \pm 3).10^{-4}.$$

Le radioélément ^{198}Au a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats ne sont pas toujours concordants : forme du spectre β interne, coefficients de conversion de la transition de 412 keV. A. H. Wapstra et coll. (¹) (1958) ont attribué au spectre β une forme s'écartant légèrement de la forme statistique. J. M. Hamilton et coll. (²) (1962) ont repris cette mesure en retranchant du spectre expérimental la contribution apportée par ^{199}Au, contaminant naturel de ^{198}Au produit dans les piles. Ils concluent à un facteur de forme

$$C(W) = 1 - 0,33 W + 0,074 W^2,$$

W étant l'énergie totale de l'électron, l'unité employée est la masse au repos de l'électron.

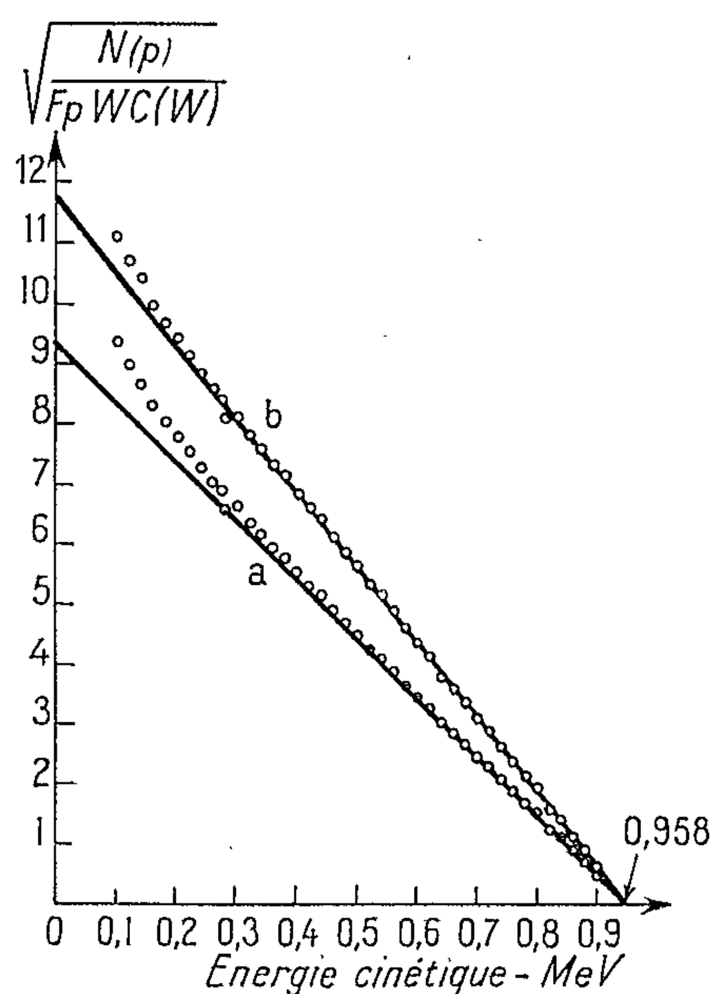


Fig. 1. — Diagrammes de Fermi-Kurie de ^{198}Au obtenu à partir du spectre continu des β en coïncidence avec les γ de 412 keV. *a*. C(W) = 1; *b*. $C(W) = 1 - 0,33 W + 0,068 W^2$.

Nous avons étudié à nouveau la forme du spectre de cette transition ($2^- \rightarrow 2^+$) (960 keV) en épurant le spectre par la coïncidence β-γ (412 keV). Nous obtenons ainsi le résultat sans autre correction que celle des coïncidences fortuites. Le spectromètre mis en œuvre est du type solénoïde à champ magnétique uniforme. Sa résolution en quantité de mouvement est de 0,6 % pour une transmission de 2 %. Le temps de résolution du sélecteur de coïncidences est de 3 ns.

Le spectre mesuré représenté dans les coordonnées de Fermi-Kurie (*fig.* 1 *a*) n'a pas une forme linéaire. Il est corrigé par un facteur de forme (*fig.* 2) :

$$C(W) = 1 - (0,33 \pm 0,09)W + (0,068 \pm 0,022)W^2$$

en excellent accord avec celui de J. M. Hamilton.

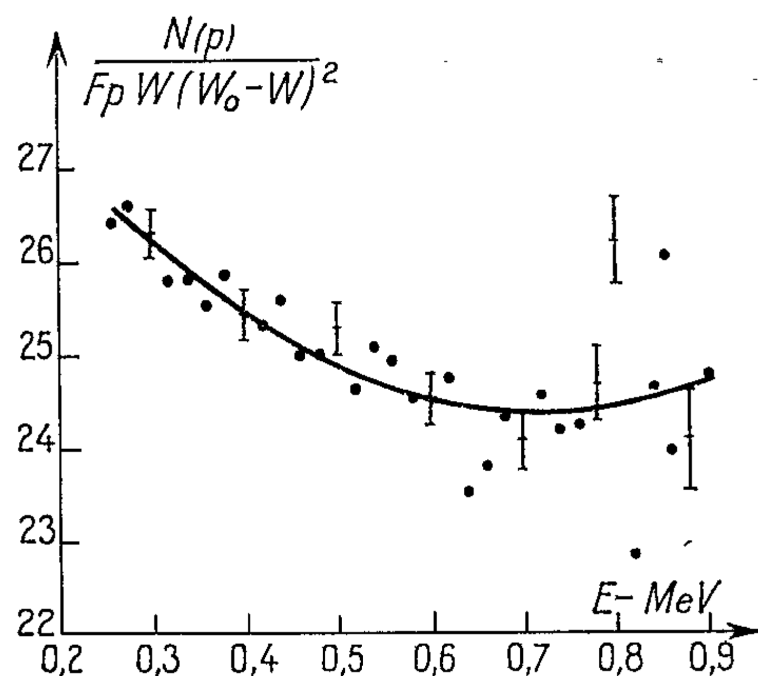


Fig. 2. — Facteur de forme pour la transition β 2 ⟶ 2 + (960 keV) de ^{198}Au.
$C(W) = 1 - (0,33 \pm 0,09)\,W + (0,068 \pm 0,022)\,W^2$.

En appliquant ce facteur à l'ensemble du spectre, nous calculons les coefficients de conversion de la transition γ de 412 keV :

$$\alpha_K = (283 \pm 10).10^{-4}, \qquad \alpha_L = (111 \pm 6).10^{-4}, \qquad \alpha_{M+N} = (31 \pm 3).10^{-4}.$$

La valeur de α_L est en bon accord avec la valeur prévue par la théorie ($\alpha_L = 110.10^{-4}$); la valeur de α_K est de 5 % inférieure à la valeur théorique (298.10^{-4}).

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) A. H. Wapstra, G. J. Nijgh, N. Salomons-Grobben et L. Th. M. Ornstein, *Nucl. Phys.*, 9, 1958-1959, p. 538.

(2) J. H. Hamilton, R. V. Stockendal, D. C. Camp, L. M. Langer et D. R. Smith, *Nucl. Phys.*, 36, 1962, p. 567.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Étude thermodynamique des mélanges de nitrate de potassium et nitrate de lithium fondus.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mlle **Catherine Vallet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le système binaire KNO_3-$LiNO_3$ présente un eutectique et un point de transition. Le calcul des coefficients d'activité, à partir du liquidus, permet celui de l'enthalpie libre d'excès de chaque solution à sa température d'équilibre, et des potentiels chimiques d'excès de chaque constituant. On trouve que les solutions de $LiNO_3$ dans KNO_3 sont « strictement régulières ».

Le diagramme binaire nitrate de potassium-nitrate de lithium a été établi par la méthode de congélation commençante avec des crochets de surfusion très faibles ou inexistants. La température se mesure par un thermocouple Pt-Pt rhodié à 10 %, immergé à une profondeur constante dans le liquide agité uniformément. La f. é. m. est partiellement équilibrée par un potentiomètre manuel, de précision et la différence, inférieure à 1 mV, est appliquée sur un potentiomètre enregistreur de façon à obtenir le tracé de la courbe de congélation, en fonction du temps.

Nous avons obtenu pour les sels purs, longuement déshydratés, les points de fusion suivants : KNO_3, 334,0°C; $LiNO_3$, 253,1 ± 0,1°C.

Le diagramme de la température, en fonction de la fraction molaire, présente deux discontinuités : la première, à 132°C correspond à l'eutectique de composition $N_{Li} = 0,412$; $N_K = 0,588$; la deuxième est un point de transition à 138°C pour $N_{Li} = 0,474$, qui semble prouver l'existence d'un composé équimoléculaire $KLi(NO_3)_2$. Ces résultats apparaissent en parfait accord avec ceux rapportés récemment par Sinistri et Franzosini (1).

L'extrapolation à l'origine des courbes d'abaissements molaires cryométriques nous permet de calculer la chaleur de fusion des deux sels. Nous trouvons, pour le solvant KNO_3, $\lambda = 31,5$. Les sels ayant un ion commun, cette valeur conduit à $L_K = 2\,357$ cal/mole. D'après Sokolov et Schmidt (2), elle serait 2 300. Sinistri (1) prend la valeur 2 400. Pour le solvant $LiNO_3$, $\lambda = 5,9$, soit $L_{Li} = 6\,435$ cal/mole, valeur un peu plus grande que celle adoptée (6 390) par Sinistri. D'autre part, la littérature nous donne, pour la différence des chaleurs spécifiques molaires $C_L - C_S$, les nombres 0,7 cal/mole pour KNO_3 et 11,62 cal/mole pour $LiNO_3$.

Qu'on adopte la théorie de Temkine ou celle de R. Haase (5), la formule de Schröder-Van Laar (6) s'écrit, avec ces valeurs :

$$\log a_K = 0,8463 - \frac{515,1}{T} + 0,415.10^{-6}\theta^2,$$

$$\log a_{Li} = 2,665 - \frac{1406}{T} + 1,27\frac{\theta^2}{T^2}.$$

La comparaison de ces formules avec les données expérimentales donne les coefficients d'activité du solvant KNO_3, f_K et celui du solvant $LiNO_3$, f_{Li}.

Le premier est bien représenté par l'équation expérimentale

$$\log f_{K} = -0,645 N_{Li}^{2} - 2,6 N_{Li}^{4}$$

dans l'intervalle de concentrations de 0 à 0,4 (liquidus KNO_3). Le second par

$$\log f_{Li} = -1,13 N_{K}^{2}$$

pour la partie du liquidus allant de 0,6 à 1, en $LiNO_3$.

La relation de Gibbs-Duhem permet, dès lors, le calcul des coefficients d'activité rationnels symétriques des sels dissous. La constante d'inté-

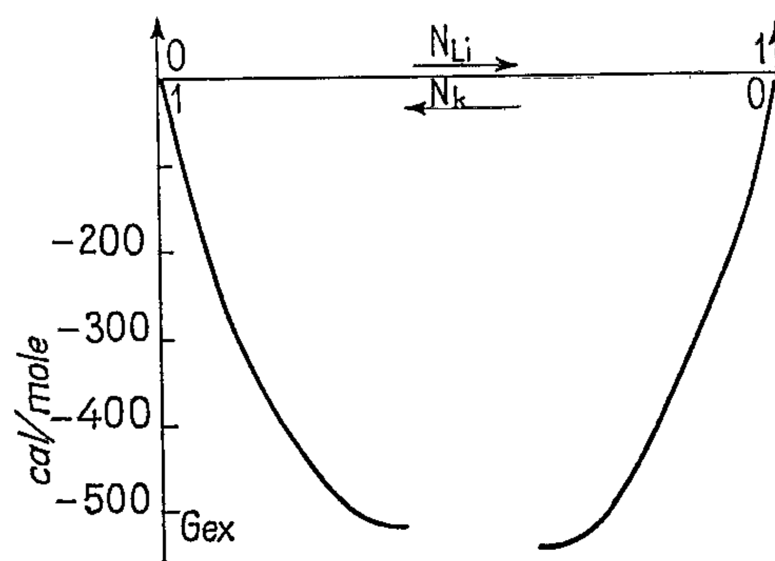


Fig. 1.

gration s'obtient graphiquement, en raccordant convenablement les résultats soluté-solvant.

Connaissant ces coefficients, dans tout le domaine de concentration, mais en excluant la région médiane où se forme le composé équimoléculaire, on peut tracer la variation de G_{ex}, énergie libre d'excès des mélanges aux diverses températures d'équilibre de la solution avec les cristaux du solvant pur (*fig.* 1).

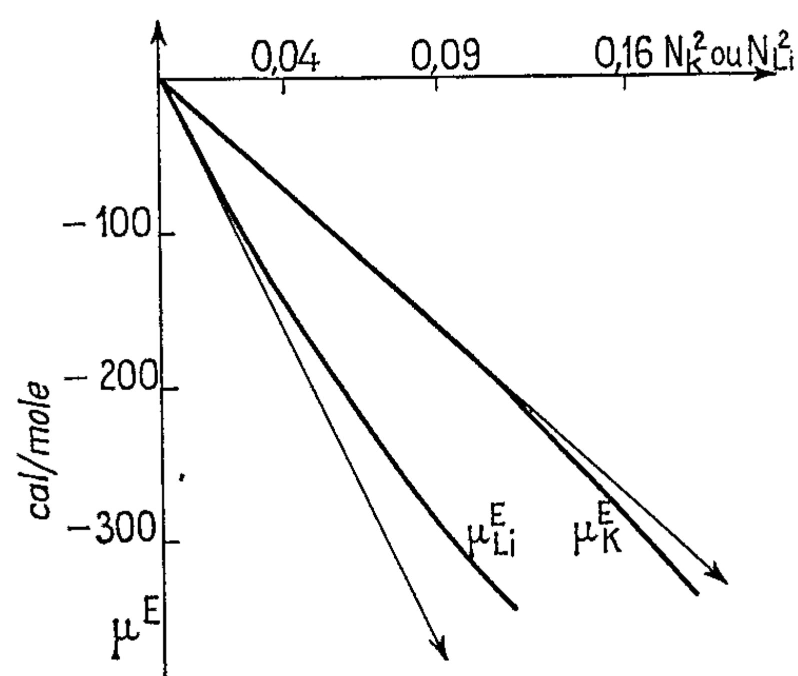


Fig. 2.

Mais il est plus intéressant de calculer, pour chaque température, le potentiel chimique d'excès du solvant $KNO_3\,\mu_K^E$ et celui du solvant $LiNO_3\,\mu_{Li}^E$. Si l'on porte (*fig.* 2) les variations de $\mu_K^E = RT\ln f_K$ en fonction de N_{Li}^2, on s'aperçoit que la fonction reste linéaire presque jusqu'à l'eutectique : les solutions sont strictement régulières. En calories par mole on a, pour $0 < N < 0{,}35$:

$$\ln f_K = -\frac{1790}{RT} N_{Li}^2.$$

Par contre, le potentiel chimique de $LiNO_3$ s'éloigne assez rapidement d'une variation linéaire, sans doute à cause de la formation, dans cette branche du liquidus, du composé KNO_3-$LiNO_3$.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) C. Sinistri et P. Franzosini, *La Ric. Scient.*, II A, 4, 1963, p. 419.
(2) V. A. Sokolov et N. Schmidt, *Izv. Sek. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 27, 1956, p. 217.
(3) A. S. Dworkin et M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 269.
(4) K. K. Kelley, *Bur. of Mines*, Bulletins 584 et 393.
(5) Y. Doucet, *J. Chim. Phys.*, 1959, p. 578.
(6) Y. Doucet, *Techniques modernes de Cryométrie*, Dunod, Paris, p. 126.

(*Laboratoire Thermodynamique,*
Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nitruration du magnésium sous pression d'azote à température élevée.* Note (*) de M. **Raymond Sifferlen**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le magnésium et les alliages riches en magnésium se recouvrent sous pression d'azote pur à température élevée d'une pellicule très mince de nitrure de magnésium. Cette pellicule protège parfaitement le métal jusqu'à son point de fusion quand la pression est supérieure à une pression minimale au-delà d'une température critique. Sa croissance demeure extrêmement réduite, ce qui permet d'envisager les plus longues durées de maintien du magnésium et de ses alliages à température élevée, sans corrosion importante.

Neumann [1] indique que la nitruration du magnésium dans l'azote débute au-dessus de 600°C. Il se formerait le nitrure Mg_3N_2, dont la composition en azote, environ 26,5 %, serait inférieure à la composition stœchiométrique, 27,74 %.

Murgulescu et Cismaru [2] ont montré que dès 500°C et jusqu'à 580°C, le magnésium se nitrure sous azote à la pression atmosphérique. La vitesse de réaction dans ce domaine de température suit sensiblement une loi parabolique, de chaleur d'activation environ 31 700 cal/mole. Au-dessus de 580°C, ils signalent qu'il n'est plus possible de suivre l'allure de la réaction.

Nous nous proposons de définir, dans la présente Note, le domaine d'existence d'un nitrure de magnésium stable qui protège parfaitement le métal sous pression d'azote pur à température élevée.

Nous avons utilisé pour nos expériences des ronds filés en magnésium pur à 99,99 % et des tubes filés en alliage de magnésium à 0,6 % de zirconium de qualité dite nucléaire. Les éprouvettes, d'une surface totale de 1200 cm², étaient décapées dans une solution alcoolique d'acide nitrique à 10 %, et placées verticalement dans des autoclaves remplis d'azote pur à 99,995 %, contenant environ 5.10^{-6} d'eau et autant d'oxygène.

Nous avons effectué des nitrurations à des températures s'étageant de 575 à 635°C sous des pressions d'azote maintenues constantes pour chaque essai.

Au-dessous de 585°C, la pellicule de nitrure qui se forme à la surface du magnésium est protectrice à toutes pressions jusqu'à la pression atmosphérique, et la vitesse de corrosion du magnésium par l'azote reste très lente.

A partir de 590°C, il est nécessaire de mettre le magnésium sous une pression d'azote supérieure à 15 bar pour que la pellicule de nitrure protège le métal.

Sur la figure 1 se délimitent les deux domaines de nitruration du magnésium en fonction de la température et de la pression, suivant que le nitrure protège ou non le métal sous-jacent.

Dans le tableau I sont consignés les résultats d'essais isochrones à différentes pressions et températures, sur des éprouvettes en alliage de magnésium à 0,6 % de zirconium.

TABLEAU I.

Essais isochrones de 115 h.

Température (°C).	Pression (bar).	Variation de poids du magnésium (10^{-4} g.cm^{-2}).	Poids nitrure formé (calculé) (10^{-4} g.cm^{-2}).	Épaisseur nitrure (calculée) (μ).
575	7,5	+ 4	0,72	0,25
583	7,5	+ 0,83	4,1	1,5
590	7,5	−18	3,6	1,3
	10	+ 8,3	2,15	0,8
620	7,5	−27,5	24	8,8
	10	−13	11	4
	15	+ 4	3,6	1,3
	30	+ 6,5	5,6	2
635	15	− 6,5	–	–
	20	+ 6,5	10	3,6

Les points à 30 bar de la figure 1 se rapportent à des essais de très longues durées : 3 000 et 4 500 h, sur des tubes en alliage magnésium-0,6 % zirconium.

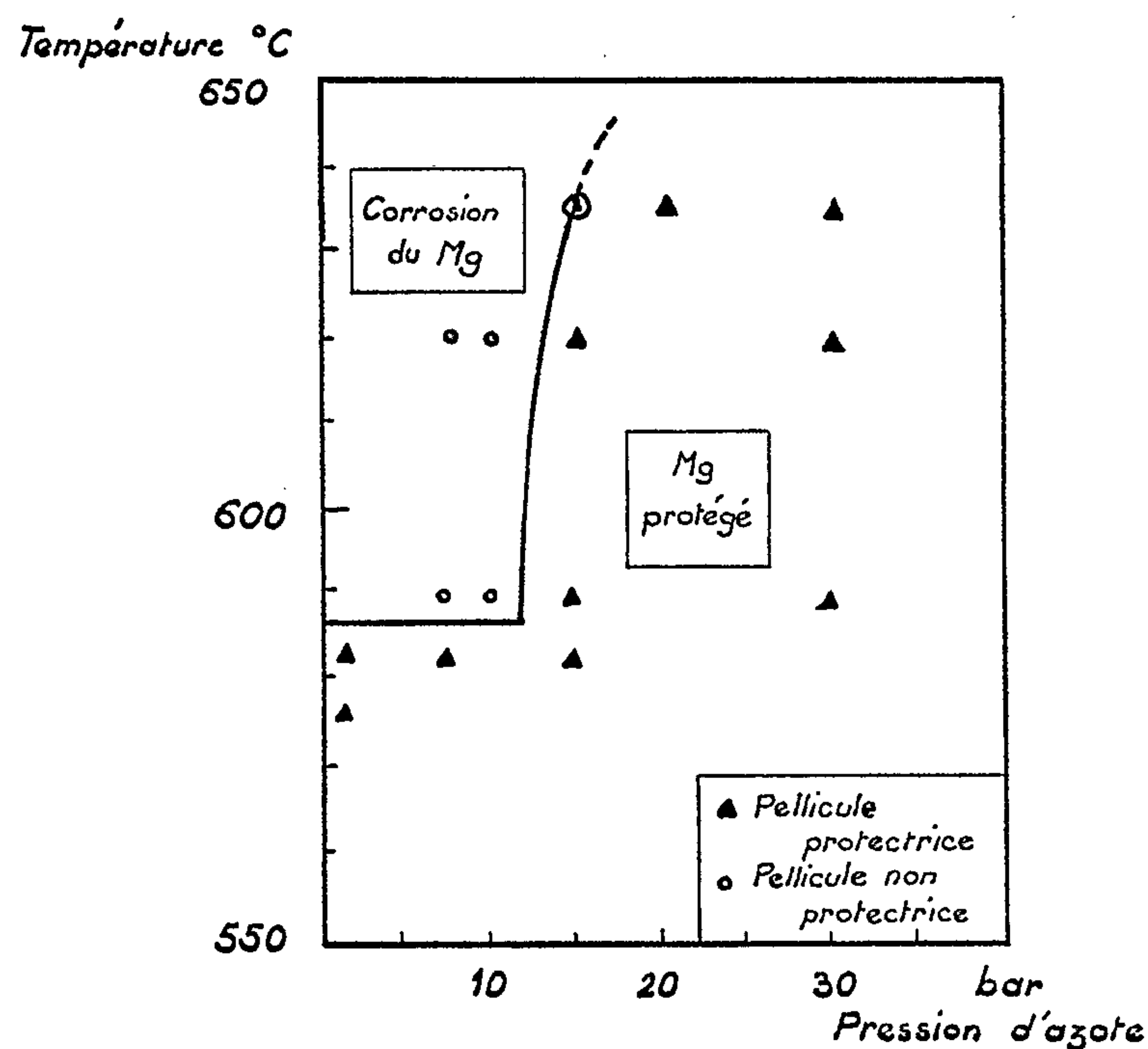


Fig. 1.

Un domaine de corrosion apparaît ainsi au-dessus d'une température critique comprise entre 585 et 590°C.

Dans ce domaine, le magnésium subit des pertes de poids d'autant plus importantes que la température est plus élevée. Rappelons que la tension de vapeur du magnésium pur atteint 1 torr à 600°C et dépasse 5 torr

à 650°C ([3]). En même temps se forme du nitrure en quantité appréciable, qui foisonne quand l'éprouvette est mise à l'air, car l'humidité de l'air le décompose en magnésie hydratée et en ammoniac.

Au contraire, dans tout le domaine de pression et de température où la pellicule de nitrure est protectrice, le magnésium ne subit aucune perte de poids, même aux températures les plus proches de son point de fusion. La pellicule conserve alors une épaisseur très faible.

Il ne nous a pas été possible de mesurer l'épaisseur du nitrure directement. Après décomposition à l'air, toute la pellicule superficielle se détache et laisse le métal sous-jacent entièrement libre. Nous pesons à part l'éprouvette et la magnésie calcinée à 900°C à l'air, ce qui nous permet de connaître la variation de poids de l'éprouvette et de calculer la masse initiale de nitrure.

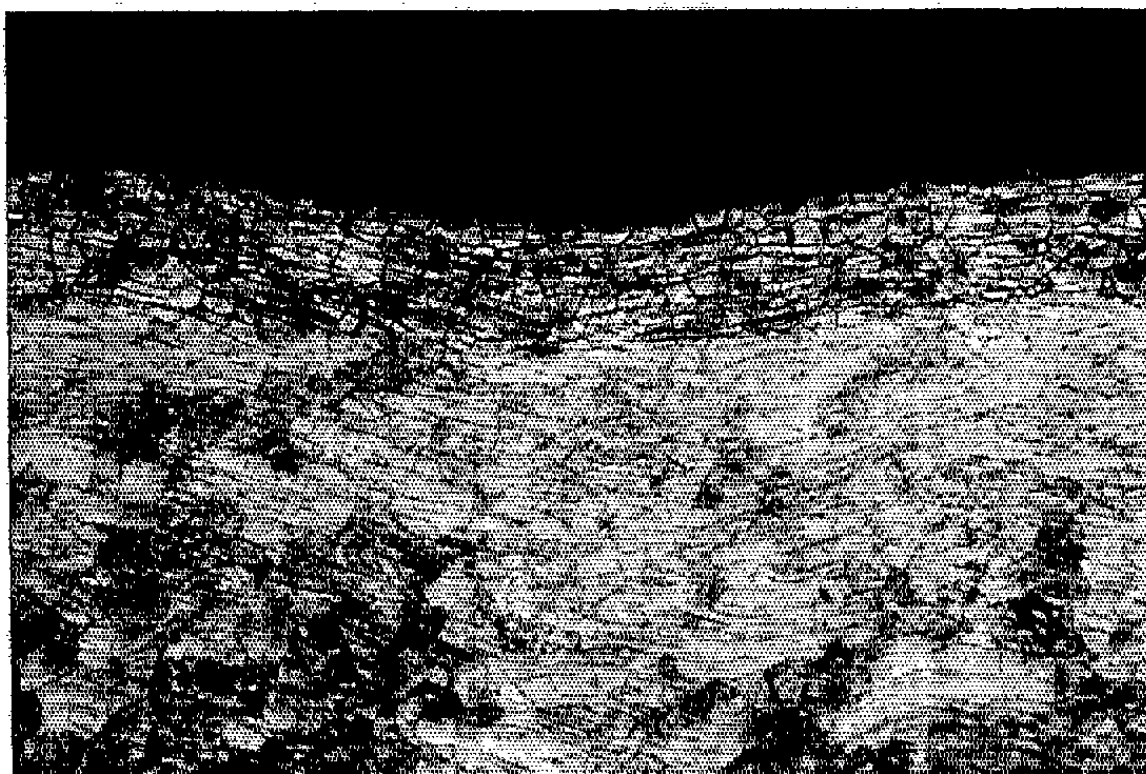


Fig. 2. — Diffusion de l'azote dans un alliage Mg—0,6 % Zr après 3 000 h à 590°C sous pression d'azote de 30 bar (G × 25).

On trouve alors que l'épaisseur du nitrure de magnésium formé à température élevée sous pression d'azote supérieure à la pression minimale, ne dépasse pas quelques microns (tableau I), si l'on tient compte d'une densité théorique du nitrure de 2,72 ([4]).

Des essais de très longue durée, jusqu'à 3 000 h à 590°C sous 30 bar, sont venus confirmer ces résultats indirectement : aucune variation d'épaisseur du magnésium ne peut être notée, à moins de 1/100 mm près.

Il n'existe pas de différence d'épaisseur du nitrure à la surface du magnésium pur ou de l'alliage de magnésium à 0,6 % de zirconium par exemple. Cependant, dans ce dernier cas, le zirconium se nitrure en plus préférentiellement dans le métal, et une diffusion de l'azote dans l'alliage est mise en évidence sur des coupes micrographiques. La pénétration de l'azote est alors extrêmement lente : elle n'atteint, par exemple, que 0,45 mm après 3 000 h à 590°C (*fig.* 2).

Enfin, nous avons pu déterminer la teneur en azote du nitrure, obtenu en quantité plus importante sur un alliage de magnésium à 1 % de manganèse. L'analyse chimique a donné une teneur de 28,1 % d'azote, soit sensiblement la teneur du composé Mg_3N_2, par excès à la précision de l'analyse près.

Il semble donc que la protection du magnésium et des alliages riches en magnésium par une pellicule superficielle de nitrure, sous pression d'azote à température élevée, soit à attribuer à la formation d'un nitrure quasi-stœchiométrique. La diffusion des ions dans ce nitrure serait ainsi très ralentie et il en résulterait une croissance très lente de la pellicule, qui protégerait alors le métal et empêcherait sa sublimation.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) B. Neumann, Kröger et Haebler, *Z. Anorg. Chem.*, 204, 1932, p. 90; B. Neumann, Kröger et Kunz, *Z. Anorg. Chem.*, 207, 1932, p. 138.

(2) I. G. Murgulescu et D. Cismaru, *Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Roumanie*, 1960, p. 251.

(3) L. Brewer, *Chem. Rev.*, 52, 1953, p. 1; O. Kubaschewski et E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, 1958, p. 251.

(4) Stackelberg et Paulus, *Z. Physik Chem.*, B 22, 1933, p. 305; T. Dupuis, *Traité de Chimie minérale P. Pascal*, IV, p. 293.

(Laboratoires de la Société Industrielle de Combustible nucléaire, Veurey, Isère.)

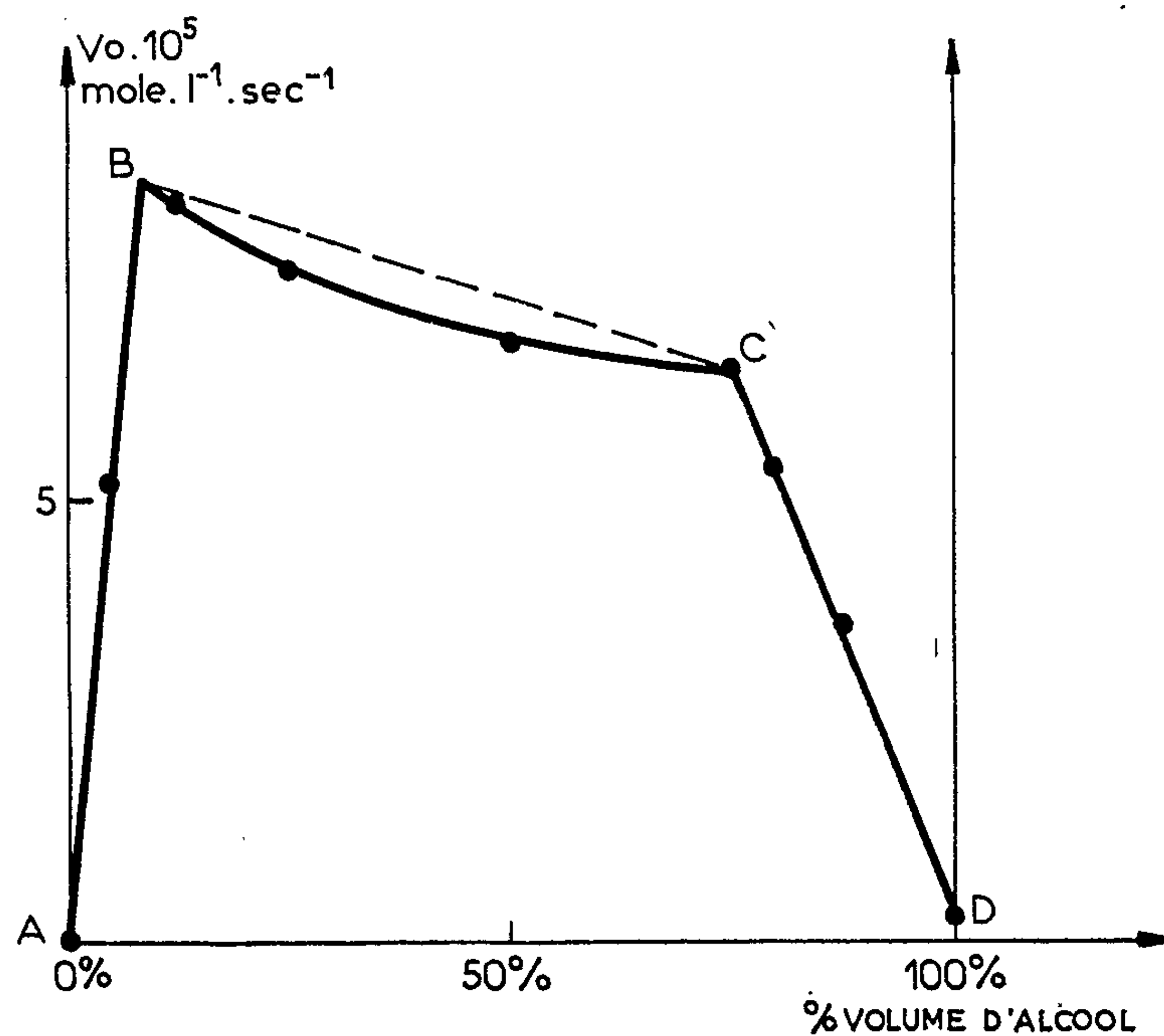
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence des phases dans l'oxydation sur catalyseur au platine du cyclohexanol dilué par l'eau.* Note (*) de M. **Bernard Bourdoncle** et Mlle **Colette Meyer**, transmise par M. Georges Chaudron.

On a étudié l'influence de l'eau sur la vitesse initiale d'oxydation par l'oxygène moléculaire du cyclohexanol en phase liquide, en présence de catalyseur au platine pour les divers mélanges eau-cyclohexanol, y compris ceux correspondant au domaine de démixtion.

L'oxydation du cyclohexanol en phase liquide par l'oxygène moléculaire peut s'effectuer à basse température en présence d'un catalyseur tel que le noir de platine. On constate que, dans ces conditions, le cyclohexanol s'oxyde plus rapidement lorsqu'on le dilue par une faible quantité d'eau. Il nous est donc apparu intéressant d'examiner l'influence de l'eau sur cette réaction dans tout le domaine des mélanges d'alcool et d'eau.

Dispositif expérimental. — Toutes nos expériences furent conduites à 75°C dans un réacteur thermostaté en pyrex, placé sur un appareil à secousses assurant une agitation efficace. Le volume réactionnel est toujours de 40 ml et la masse catalytique (platine sur charbon à 5 %) de 200 mg. La réaction est suivie par la mesure en fonction du temps de l'oxygène moléculaire absorbé, d'où l'on déduit la vitesse initiale d'oxydation de l'alcool.

Résultats. — La variation de la vitesse initiale d'oxydation en fonction de la fraction volumétrique de cyclohexanol est donnée par la figure 1.



On constate que ce diagramme présente trois branches différentes sensiblement linéaires :

Branche AB : Elle correspond à la dissolution de l'alcool dans l'eau; la vitesse initiale augmente au fur et à mesure qu'augmente la concentration de l'alcool dans l'eau jusqu'au point B, limite de la solubilité du cyclohexanol dans l'eau et à partir duquel commence la démixtion.

Branche DC : Elle correspond à la dissolution de l'eau dans l'alcool. La vitesse initiale d'oxydation augmente par adjonction d'eau dans l'alcool depuis le point D relatif à l'alcool pur, jusqu'au point C correspondant à la solubilité maximale de l'eau dans l'alcool. Une telle influence de l'eau semble pouvoir être interprétée par les théories électrochimiques de la catalyse (théorie du potentiel mixte de Kolthoff), pour lesquelles la réaction résulte d'un double courant d'ionisation identique pour l'oxygène et l'alcool sur le catalyseur fonctionnant comme une électrode à potentiel déterminé ([1]). L'activité du catalyseur est alors liée à la conductivité de l'électrolyte ce qui justifie l'influence de l'eau.

Branche BC : Elle correspond aux mélanges pour lesquels il y a démixtion, ces mélanges comportent donc une phase aqueuse saturée d'alcool et une phase alcoolique saturée d'eau.

La branche BC du diagramme s'interprète aisément si l'on remarque que, lorsque le mélange comporte deux phases, les vitesses d'oxydation de chacune d'elles doivent s'additionner.

Soit, dans les conditions expérimentales :

V_B, la vitesse initiale d'oxydation de l'eau saturée d'alcool (phase E_a);

V_C, la vitesse initiale d'oxydation de l'alcool saturé d'eau (phase A_e);

x, la fraction volumétrique de la phase E_a dans le mélange.

Si le catalyseur se répartit de façon homogène dans les deux phases, la vitesse d'oxydation du mélange est de la forme

$$\begin{aligned} V &= V_B x + V_C(1-x) \\ &= V_C + x(V_B - V_C). \end{aligned}$$

Cette équation rend effectivement compte de la variation linéaire de la vitesse entre B et C; en fait, les points expérimentaux se placent en dessous de cette droite, ce qui résulte du fait que le catalyseur tend à se rassembler préférentiellement dans la phase organique A_e qui est la moins oxydable.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) P. Boutry, O. Bloch et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1098; 1962, p. 988.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de composés nouveaux dans les systèmes oxyde de titane-oxydes de terres rares.* Note (*) de Mlle **Francine Queyroux**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des composés nouveaux de formule M_2TiO_5 ont été mis en évidence dans les systèmes oxyde de titane-oxydes de terres rares TiO_2-M_2O_3. Leurs structures ont été déterminées.

Les seules phases intermédiaires signalées dans les systèmes oxyde de titane TiO_2-oxydes de terres rares M_2O_3 sont les phases de type pyrochlore au voisinage de la composition $M_2Ti_2O_7$ (1).

Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence l'existence de composés nouveaux dans les systèmes TiO_2-Gd_2O_3 et TiO_2-Dy_2O_3. Nous les avons préparés par coprécipitation par l'ammoniaque, à partir d'un mélange d'une solution de l'oxyde M_2O_3 dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud et d'une solution de trichlorure de titane à 15 %. Les oxydes de gadolinium et de dysprosium sont cubiques à la température ordinaire (forme C des oxydes de terres rares) et se transforment aux environs de 1250 et 2 000°C respectivement pour donner la forme monoclinique B. Ces transformations sont réversibles (2). L'oxyde de titane TiO_2 est quadratique de type rutile à toute température.

1° Dans les systèmes envisagés, il existe un composé M de formule M_2TiO_5 (ou M_2O_3-TiO_2). Son diagramme de Debye-Scherrer est très complexe (*fig.* 1). Les raies les plus intenses du diagramme correspondent aux interférences d'un réseau de type fluorine déformé. Il nous a été possible d'interpréter ce diagramme en admettant l'existence d'une maille monoclinique dérivée d'une maille de type fluorine :

Maille CaF_2........	111		200			220			311	
Maille monoclinique.	313	$31\bar{3}$	600	020	006	620	606	913	319	333
						026	$60\bar{6}$	$(91\bar{3})$	$(31\bar{9})$	$(33\bar{3})$

(khl) = interférence non décelée sur les diagrammes.

Le volume de la maille monoclinique est égal à 9 fois celui de la maille de type fluorine dont elle dérive. La maille monoclinique contient 36 cations et 72 anions ou lacunes correspondant à une formule de type 24 M^{+3}; 12 Ti^{+4}; 60 O^{-2}; 12 □ (3). Les paramètres sont :

— pour Gd_2TiO_5 : $a = 15,75$ Å; $b = 5,32$ Å; $c = 15,73$ Å; $\beta = 87°34'$; $V = 1318$ Å^3;

— pour Dy_2TiO_5 : $a = 15,56$ Å; $b = 5,26$ Å; $c = 15,35$ Å; $\beta = 87°38'$; $V = 1256$ Å^3.

Ces deux composés sont sensiblement stœchiométriques. Le composé Gd_2TiO_5 est stable de la température ordinaire jusqu'au voisinage de la température de fusion. Le composé Dy_2TiO_5 est stable de la température ordinaire jusqu'à 1300°C.

2° Au voisinage de la même composition (M_2O_3-TiO_2) apparaît un deuxième composé H dont nous avons pu interpréter le diagramme de Debye-Scherrer (*fig.* 2) en admettant l'existence d'une maille hexagonale.

Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_\alpha Co$) du composé monoclinique Gd_2TiO_5.

Fig. 2. — Diagramme de Debye-Scherrer du composé H du système TiO_2-Dy_2O_3.

Les paramètres sont :

— pour le système TiO_2-Dy_2O_3 : $a = 3,632$ Å; $c = 11,837$ Å;

— pour le système TiO_2-Gd_2O_3 : $a = 3,672$ Å; $c = 11,907$ Å.

Ce composé est stable seulement à température élevée : au voisinage de la température de fusion (au-dessus de 1700°C) dans le système TiO_2-Gd_2O_3, de 1330 à 1650°C dans le système TiO_2-Dy_2O_3. Ce composé est stabilisé par la présence d'un excès d'oxyde TiO_2 par rapport à la composition stœchiométrique M_2TiO_5.

3° Composé $M_2Ti_2O_7$: Sa structure est de type pyrochlore. Dans le système TiO_2-Gd_2O_3 la phase de type pyrochlore s'étend de 27 % moles Gd_2O_3 ($a = 10,168$ Å) jusqu'à 33,3 % moles Gd_2O_3 ($a = 10,180$ Å). L'étendue de son domaine d'homogénéité varie peu avec la température.

Dans le système TiO_2-Dy_2O_3 le composé de type pyrochlore P est sensiblement stœchiométrique à basse température. La solubilité du rutile est très faible à toute température. Au contraire, la solubilité de l'oxyde Dy_2O_3 est élevée au-dessus de 1600°C. Elle atteint 52,5 % moles Dy_2O_3 environ à 1700°C. Pour des teneurs supérieures à 33 % moles

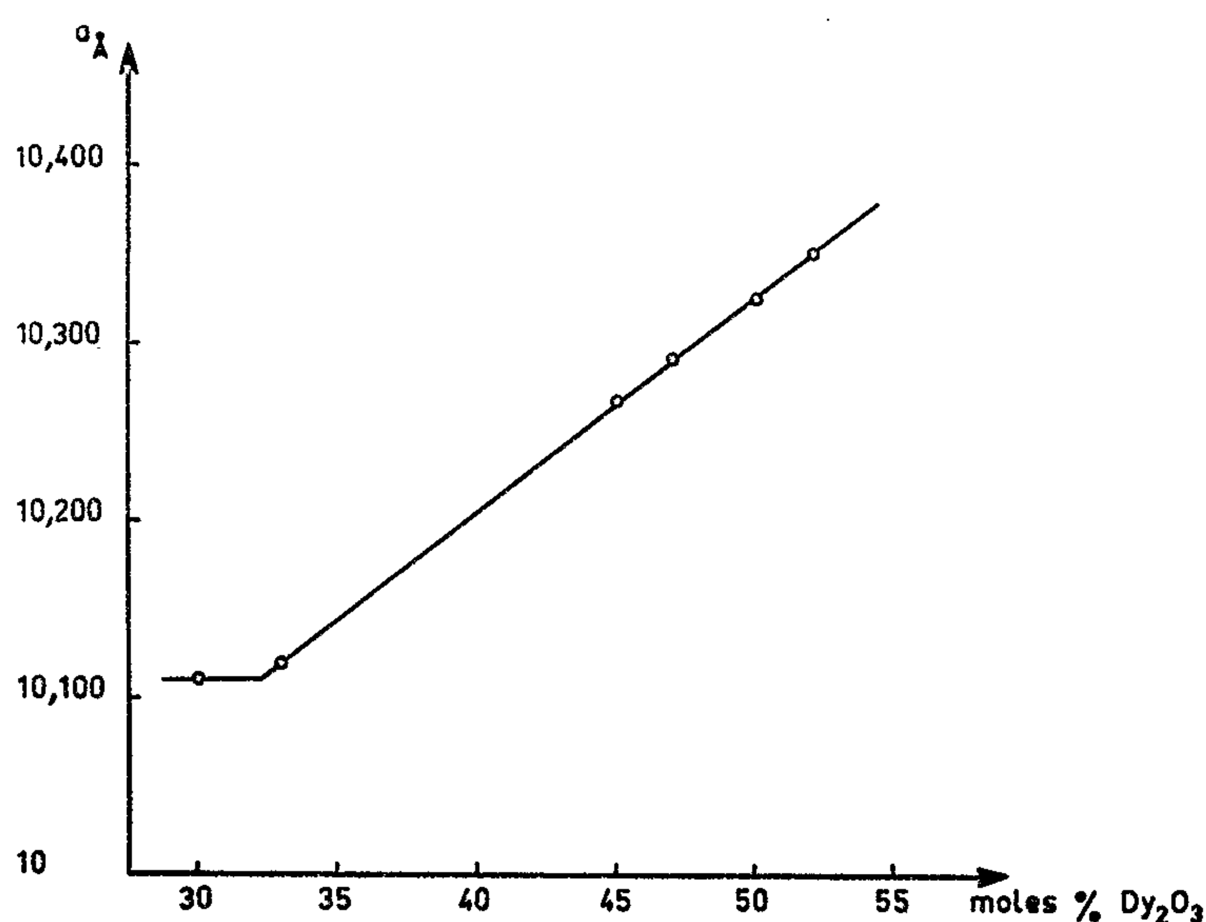


Fig. 3. — Variation en fonction de la composition du paramètre *a* de la maille de la phase de type pyrochlore du système TiO_2-Dy_2O_3.

d'oxyde de terre rare, on observe une diminution de l'intensité des interférences de la structure pyrochlore. La structure évolue d'une manière continue vers celle d'une solution solide de type fluorine existant seule au-delà de 52,5 % moles Dy_2O_3. Le paramètre cristallin de la maille pyrochlore augmente régulièrement lorsque la teneur en oxyde de terre rare augmente de $a = 10,110$ Å (pour 33 % moles Dy_2O_3) à $a = 10,360$ Å (pour 52,5 % moles Dy_2O_3) (*fig.* 3).

Nous avons obtenu des résultats analogues dans l'étude du système TiO_2-Y_2O_3.

L'analyse complète des diagrammes d'équilibre de ces systèmes fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1956, p. 17-25.
(2) M. Perez y Jorba, F. Queyroux et R. Collongues, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961, p. 401-402.
(3) F. Queyroux, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 295-296.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse acide des éthoxyénynes conjugués vrais* $HC \equiv C-CH=C(R)-OC_2H_5$. Note (*) de Mlle **Christiane Rouvier** et M. **Marcel Bertrand**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse des éthoxyénynes en milieu acide perchlorique ou phosphorique conduit à des cétones alléniques du type $H_2C=C=CH-CO-R$.
En présence d'eau lourde et d'acide phosphorique lourd on obtient des cétones alléniques deutériées en position 1.

L'un de nous ayant montré que l'hydrolyse des éthoxyénynes conjugués vrais en milieu sulfurique conduisait à des dicétones β par l'intermédiaire de cétones alléniques conjuguées [1], une étude systématique a été entreprise dans le but de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir les cétones alléniques avec des rendements acceptables.

Le méthyl-5 éthoxy-4 hexène-3 yne-1 $HC \equiv C-CH=C(CH(CH_3)_2)-OC_2H_5$, choisi pour cette étude, a été soumis à l'hydrolyse acide dans diverses conditions, en faisant varier la nature de l'acide [H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, CCl_3COOH, CF_3COOH, $(COOH)_2$, BF_3], sa concentration, le temps d'agitation. On obtient toujours la cétone allénique attendue, mais on observe dans certains cas, la formation de produits secondaires (cétone acétylénique bisubstituée, dicétone β) alors que dans d'autres cas, l'hydrolyse est très incomplète. Les meilleurs rendements en cétone allénique sont obtenus lorsque l'hydrolyse est effectuée par $HClO_4$ 0,05 ou 0,1 M ou par H_3PO_4 0,3 M. Les résultats obtenus avec divers éthoxyénynes conjugués vrais $HC \equiv C-CH=C(R)-OC_2H_5$, [où $R = -CH_3$ (I); $-C_2H_5$ (II); $-n-C_3H_7$ (III); $i-C_3H_7$ (IV)] sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Éthoxy-énynе.	Acide utilisé.	Temps d'agitation.	Produit obtenu.	Rdt (%).
I..........	$HClO_4$ 0,05 M	45 mn	$H_2C=C=CH-CO-CH_3$	68
II..........	$HClO_4$ 0,1 M	2 h 30	$H_2C=C=CH-CO-C_2H_5$	65
III..........	$HClO_4$ 0,1 M	4 h	$H_2C=C=CH-CO-C_3H_7$	65
IV..........	$HClO_4$ 0,1 M	12 h, hydratation très incomplète		
IV..........	H_3PO_4 0,3 M	7 h	$H_2C=C=CH-CO-i-C_3H_7$	70

Les produits obtenus ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques préparés par une autre méthode [2].

Dans les mêmes conditions, l'hydrolyse par D_3PO_4 0,1 M dans D_2O conduit à des cétones alléniques deutériées en position -1. Cette réaction constitue une intéressante méthode de synthèse des deutério-1

diènes-1,2 ones-4 $\genfrac{}{}{0pt}{}{D}{H}\!\!>C=C=CH-CO-R$ [où $R=CH_3$ (I′); C_2H_5 (II′); $n-C_3H_7$ (III′)] qui sont obtenues avec des rendements de 25 à 30 %. Les constantes physiques de ces cétones et leurs principales bandes d'absorption dans l'infrarouge et l'ultraviolet sont indiquées dans les tableaux II et III.

TABLEAU II.

Cétone deutériée.	É (°C/mm).	d_4.	n_D.	RM_{exp}.	RM_{calc}.
I′	54/68	0,904 à 24°C	1,470 à 24°C	25,61	24,36
II′	52/29	0,900 à 18°C	1,472 à 18°C	30,18	28,98
III′	56/18	0,875 à 25°C	1,4593 à 25°C	34,69	33,60

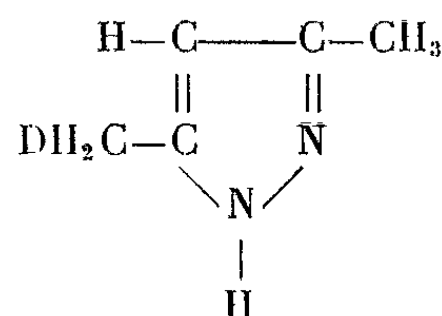
TABLEAU III.

	I′.	II′.	III′.
Infrarouge (en cm^{-1}).			
ν —CD=	2 260	2 260	2 258
ν_{as} C=C=C	1 932	1 932	1 932
ν —CH=	3 021	3 021	3 021
γ —CH=	870	869	862-878
ν C=O	1 680	1 685	1 685
Ultraviolet (hexane; λ en mμ).			
Bandes de conjugaison	203 (7 600) 211 (6 600) (inflexion)	201 (15 000) 211 (6 300) (inflexion)	203 (7 300) 212 (5 100) (inflexion
Bandes du carbonyle	318 (26)	320 (26)	322 (26)

Le fait que dans ces cétones, la bande ν_{as}(C=C=C) ne soit pas dédoublée constitue déjà un argument en faveur de la position qui a été attribuée à l'atome de deutérium. En effet, le dédoublement de la bande ν_{as}(C=C=C) dans les cétones alléniques conjuguées $CH_2=C=CH=CO-R$ serait dû à une résonance de Fermi entre ν_{as}(C=C=C) et une bande de combinaison de la vibration ν_s(C=C=C) vers 1070 cm^{-1} et de la vibration $\tau(=CH_2)$ vers 854 cm^{-1} ([3]). L'absence de dédoublement serait alors liée à l'absence de groupement $=CH_2$ terminal.

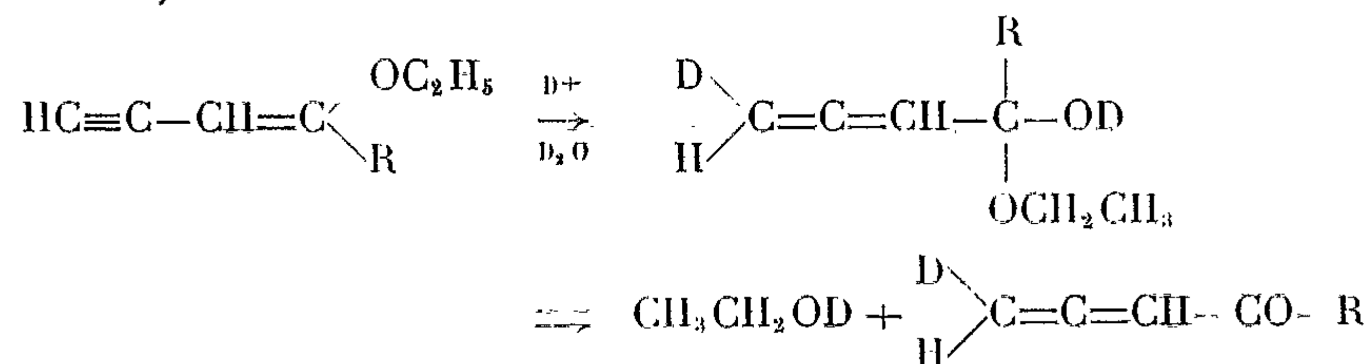
L'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire le confirme. On note la présence : d'un doublet centré à $5{,}6.10^{-6}$, dû au proton lié au carbone 3 et couplé avec le proton lié au carbone 1 ($J_{H_1H_3}=6{,}4$ c/s), $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{D}\!\!>\overset{1}{C}=\overset{2}{C}=\overset{3}{C}\!\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-R}{H}$ d'un sextet centré à $5{,}2.10^{-6}$ qu'on doit attribuer au proton lié au carbone 1. En effet, le signal de ce proton se compose de deux triplets dus au couplage avec l'atome de deutérium ($J_{DH_1}=2{,}15$c/s).

La position du deutérium a également été confirmée par voie chimique dans le cas de la pentadiène-1.2 one-4 D-1. Cette cétone traitée par l'hydrate d'hydrazine conduit au méthyl-3 (5) méthyl-(D)-5 (3) pyrazole.



Le produit obtenu, purifié par sublimation, fond à 106-106,5°C. Il est oxydé par le permanganate en solution aqueuse à chaud en acide pyrazole dicarboxylique-3.5. Son spectre infrarouge ne présente aucune bande attribuable à la liaison = CD. Dans le spectre de RMN (solvant CCl_4) on observe un pic aigu à $2{,}23.10^{-6}$ (protons des groupements $-CH_3$ et $-CH_2D$) et un pic centré à $5{,}61.10^{-6}$ (proton $=C-H$). L'intégration indique que ces deux types de protons sont dans le rapport 5 pour 1. L'agrandissement du spectre met en évidence le couplage du deutérium avec les deux protons géminés du groupement $-CH_2D$ (J_{HD} de l'ordre de 2,3 c/s).

La position de l'atome de deutérium dans les cétones deutériées obtenues par hydrolyse des éthoxyénynes au moyen d'une solution de D_3PO_4 dans D_2O apporte en outre quelques précisions sur le mécanisme de la réaction. Ces cétones ne résultent pas d'une isomérisation en milieu acide de cétones acétyléniques du type $HC{\equiv}C-CHD-CO-R$ comme l'un de nous l'avait supposé ([1]) puisque, dans ce cas, on devrait observer la formation d'une quantité appréciable de cétones du type $CH_2{=}C{=}CD-CO-R$. On doit plutôt admettre une attaque du carbone acétylénique terminal par l'ion D^+, avec formation intermédiaire d'un hémiacétal perdant ensuite une molécule d'éthanol lourd pour donner la cétone deutériée en position 1, suivant le schéma



(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) M. BERTRAND, *Thèse de Doctorat*, Marseille, 1959.
([2]) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 2136-2140.
([3]) J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, M. BERTRAND, J. LE GRAS, J. FIGARELLA et M. SANTELLI, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Marseille*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vibration de valence* $\nu(C \equiv N)$ *et conjugaison dans quelques nitriles anthracéniques.* Note de M. **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur relie les variations de fréquence de la vibration de valence $\nu(C{=}N)$ dans les trois mononitriles, deux dinitriles et huit nitriles substitués anthracéniques à la position des CN ainsi qu'à la nature et à la position de divers substituants.

La vibration de valence $\nu(C \equiv N)$ correspond à une bande forte dont la fréquence varie selon le caractère aliphatique, conjugué ou aromatique du nitrile.

R. E. Kitson et N. E. Griffith ([1]) résument ainsi une étude portant sur 70 nitriles : « La vibration de valence $\nu(C \equiv N)$ se situe à 2250 ± 10 cm^{-1} dans les nitriles saturés ou dans les nitriles éthyléniques où aucune conjugaison n'intervient entre le nitrile et les groupes éthyléniques. Dans les nitriles conjugués, la bande est décalée à 2 225 ± 8 cm^{-1}. Dans les nitriles aromatiques dans lesquels le nitrile est attaché au noyau, la fréquence est intermédiaire, la valeur exacte dépendant des autres substituants sur le noyau. »

Afin de comparer les variations de fréquence de la vibration de valence $\nu(C \equiv N)$ à la conjugaison du CN avec le noyau anthracénique, nous avons déterminé la position de la bande de vibration $\nu(C \equiv N)$ dans les trois mononitriles, deux dinitriles et huit nitriles substitués anthracéniques.

Le tableau ci-après porte les fréquences $\nu(C \equiv N)$ de ces 13 nitriles anthracéniques, qui n'avaient jamais fait l'objet de mesures systématiques. Nous nous sommes limité à l'examen des fréquences car leur variation est significative et l'étude d'intensité s'avère délicate, la plupart de ces composés étant peu solubles dans les divers solvants.

Les spectres ont tous été effectués en pastilles de KBr (concentration : 1 %); quelques nitriles ont été examinés également en solution dans $CHCl_3$ (concentrations : 0,0075 à 0,045 mole.L^{-1}). Nous avons utilisé un spectromètre « Perkin-Elmer » 112 armé d'un prisme de fluorure de lithium ([2]); les bandes de l'oxyde de carbone ont été prises comme référence.

1. *Les mononitriles.* — Examinons tout d'abord l'évolution de la fréquence de vibration $\nu(C \equiv N)$ des mononitriles en fonction du taux de conjugaison. B. Pullman ([3]) a énoncé une règle à ce sujet : « L'évolution du taux de conjugaison d'un substituant dans une série de corps est parallèle à l'évolution de l'indice de valence libre du carbone qui le porte dans la molécule non substituée ». Ceci est valable dans la mesure où n'intervient aucune restriction à la planéité par effet stérique; c'est le cas des nitriles. Les indices de valence libre de l'anthracène calculés par la méthode des

orbitales moléculaires, sont à l'état fondamental pour les sommets 9,1 et 2 respectivement 0,52, 0,46 et 0,41 (1). La conjugaison décroît donc du cyano-9 au cyano-2 anthracène à l'inverse des fréquences, comme le montre le tableau ci-après. La fréquence $\nu(C \equiv N)$ du benzonitrile (5) est égale à 2 228,5 cm^{-1}; elle est très voisine de celle du cyano-2 anthracène : leur taux de conjugaison est donc du même ordre.

2. *Les dinitriles.* — L'attribution du spectre des dinitriles pose un problème : Le dicyano-9.10 anthracène possède deux bandes d'inégale intensité à 2 215 cm^{-1} (moyenne) et 2 224 cm^{-1} (forte). Dans le spectre du dicyano-1.10 anthracène, on trouve deux absorptions d'intensités voisines à 2 223 cm^{-1} (forte épaule) et 2 226 cm^{-1}.

Composés (monomères).	Réf.	$\nu(C\equiv N)$ (cm^{-1}) Sol. $CHCl_3$.	KBr.	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) Sol.	$\Delta\nu$ (cm^{-1}) pastille KBr.
Cyano-9 anthracène...........	–	2 217	2 213	–	–
Cyano-1 anthracène...........	–	2 224	2 222	+7	+9
Cyano-2 anthracène...........	–	2 227	2 226	+10	+13
Dicyano-1.10 anthracène.......	(7)	2 223 2 226	2 221 2 224	+6 +2	+8 +2
Dicyano-9.10 anthracène......	–	(2 215) 2 224	(2 213) 2 221	+7	+9
Chloro-1 cyano-10 anthracène..	–	2 222	2 217	+5	+4
Chloro-9 cyano-10 anthracène..	(*)	2 218	–	–	+5
Cyano-1 chloro-10 anthracène..	(7)	2 225	2 223	0	0
Cyano-1 bromo-10 anthracène..	(7)	–	2 221	–	0
Méthyl-1 cyano-10 anthracène..	(8)	–	2 209	–	—4
Méthyl-9 cyano-10 anthracène..	(9)	–	2 210	–	—3
Méthyl-1 cyano-4 anthracène...	(10)	–	2 218	–	—4
Dicyano-10.10′ dianthryle-9.9′.	(11)	–	2 215	–	+2

(*) Résultats non publiés.
Les références renvoient à la préparation des composés.

Pour le premier, nous proposons d'attribuer la bande à 2 224 cm^{-1} au vibrateur $(C \equiv N)$ en 9 et en 10 que nous supposons très faiblement couplé, la bande à 2 215 cm^{-1} pouvant être une harmonique ou une combinaison. Notons que R. O. C. Norman et P. D. Ralph situent l'absorption correspondant à la vibration de valence $\nu(C \equiv N)$ à 2 222,5 cm^{-1}.

Pour le second, nous pensons que la bande à 2 226 cm^{-1} correspond au CN en position 1 et l'épaule à 2 223 cm^{-1} au CN en position 10.

Dans cette interprétation, les dinitriles présentent des fréquences supérieures de 6 à 7 cm^{-1}, pour le CN en 10, et de 2 cm^{-1} (à la limite des erreurs expérimentales), pour le CN en 1, à celles des mononitriles correspondants; l'effet est plus marqué sur le sommet 10, plus réactif. Cette élévation de fréquence $\nu(C \equiv N)$ est due à l'effet — I qu'exerce un groupe CN sur l'autre, abaissant la conjugaison de ce dernier ainsi que le traduisent les schémas *a* et *b* (*fig.* 1).

Une explication analogue a déjà été suggérée par Norman et Ralph (5) à propos du dicyano-9.10 anthracène.

Notons que le groupe CN en position 1 est en para par rapport au sommet 10, comme le groupe CN en position 9; ils exercent tous deux une variation de fréquence du même ordre : 6 à 7 cm^{-1}. Dans les dérivés correspondants du benzène (benzonitrile et dicyano-1.4 benzène) en solution dans $CHCl_3$, la variation de fréquence de vibration $\nu(C \equiv N)$ est égale à 7 cm^{-1} d'après Krueger et Thompson ([6]).

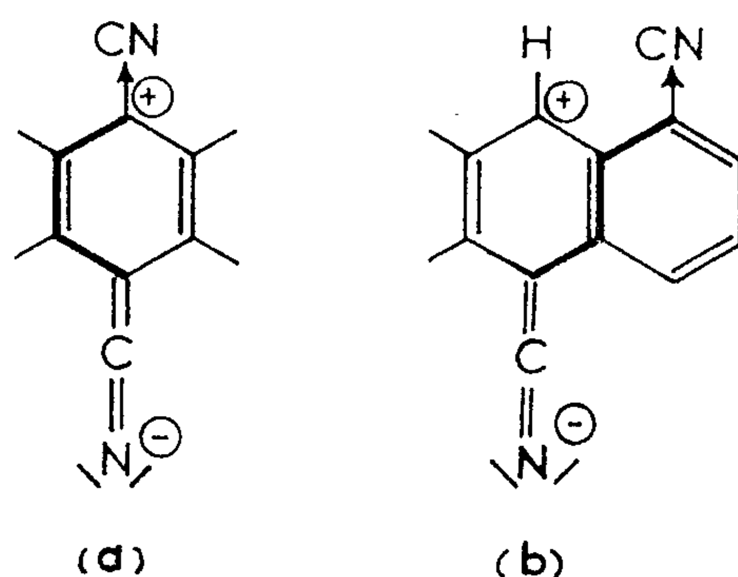


Fig. 1.

3. *Les méthyl-cyano-anthracènes.* — Le substituant CN élevant la fréquence de la vibration $\nu(C \equiv N)$ on devait s'attendre à voir celle-ci diminuer sous l'influence d'un groupe donneur d'électrons. Effectivement, elle diminue de 3 à 4 cm^{-1} dans les méthyl-9 et méthyl-1 cyano-10 anthracènes par rapport à celle du cyano-9 anthracène. On constate de même un $\Delta\nu = -4$ cm^{-1} quand on passe du cyano-1 au cyano-1 méthyl-4 anthracène.

4. *Les halogéno-cyano-anthracènes.* — Les halogènes Cl et Br en 10 n'exercent pratiquement pas d'effet sur la fréquence du CN en position 1. Mais le chlore en 1 ou 9 relève celle du CN en position 10 de 4 à 5 cm^{-1}. Il diminue donc dans ce cas la conjugaison et l'effet accepteur d'électrons (— I) l'emporte sur l'effet donneur (+ M). L'effet d'un Cl est donc identique à celui d'un CN, mais moins intense.

5. *Le dicyano*-10.10′ *dianthryle*-9.9′ (*fig.* 2) présente par raison de symétrie une seule bande de vibration $\nu(C \equiv N)$, à une fréquence légè-

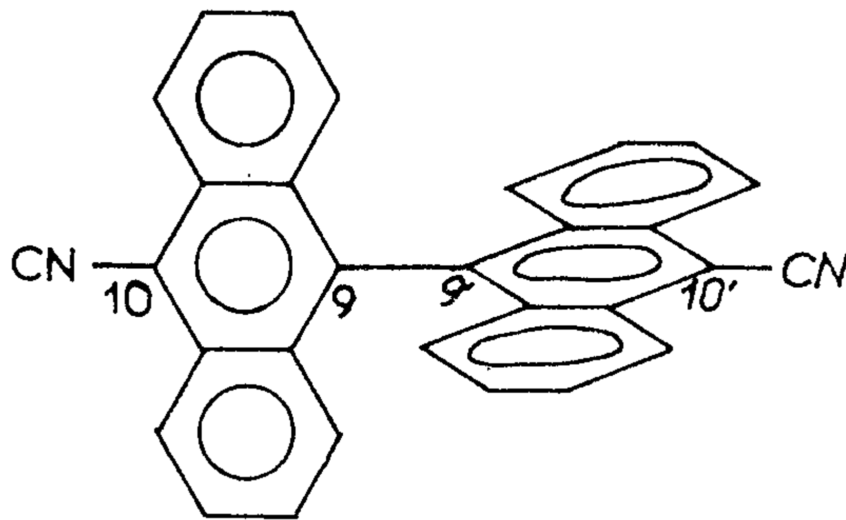


Fig. 2.

rement supérieure à celle du cyano-9 anthracène. Ceci s'explique car les deux noyaux ne sont pas coplanaires par suite de l'encombrement des H en péri. On peut considérer ce composé comme un dérivé du cyano-9 anthracène substitué par le groupe (cyano-10' anthryl) 9 exerçant seulement un faible effet — I.

(1) R. E. Kitson et N. E. Griffith, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 334-337.
(2) M. J. Lascombe a mis l'appareil à ma disposition.
(3) B. Pullman, *Comptes rendus*, 222, 1964, p. 1394.
(4) B. et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952, p. 198.
(5) R. O. C. Norman et P. D. Ralph, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2221-2227.
(6) P. J. Krueger et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 250, 1959, p. 22.
(7) H. Bouas-Laurent, R. Calas, R. Lalande, D. Lureau et P. Mauret, *Bull. Soc. chim.*, 1964 (sous presse).
(8) H. Bouas-Laurent et Mme F. Moulines, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3317.
(9) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 770-772.
(10) R. Lapouyade, Mlle F. Moulines et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. chim.*, 1964 (sous presse).
(11) R. Calas, R. Lalande et Mlle F. Ricordeau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 136.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude préliminaire de la structure de l'aluminate de lanthane.* Note (*) de Mme **Colette de Rango**, MM. **Georges Tsoucaris** et **Charles Zelwer**, transmise par M. Jean Wyart.

L'aluminate de lanthane $LaAlO_3$ appartient à la famille des pérovskites. Il a fait l'objet d'une première étude au moyen des rayons X par S. Geller et V. Bala en 1956 ([2]). Cette étude a montré que ce cristal pseudo-cubique appartient au système rhomboédrique. Les paramètres de la maille et le nombre de molécules par maille sont respectivement pour la pseudo-maille cubique, la maille rhomboédrique et la maille hexagonale :

$a = 3,79$ Å,	$a = 5,357$ Å,	$a = 5,365$ Å,
$\alpha = 90°5'$,	$\alpha = 60°6'$,	$c = 13,11$ Å,
$Z = 1$,	$Z = 2$,	$Z = 6$.

En ce qui concerne la structure, ces auteurs ont donné un groupe spatial probable ($R\bar{3}m$); aucune coordonnée reflétant l'abaissement de la symétrie par rapport à la pérovskite idéale dont nous rappelons ci-dessous les paramètres ([1]), ne figure dans cette publication.

	x.	y.	z.
Al_1	0	0	0
Al_2	0	0	1/2
La_1	0	0	1/4
La_2	0	0	3/4
O_1	1/2	0	1/4
O_2	1/2	0	3/4

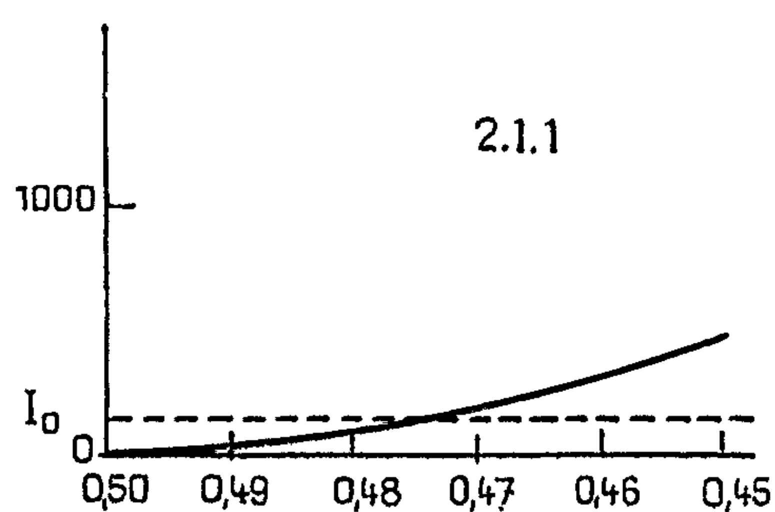
Récemment, l'aluminate de lanthane a fait l'objet d'une étude optique et spectroscopique ([3]). Les résultats expérimentaux seraient compatibles avec un groupe moins symétrique que $R\bar{3}m$.

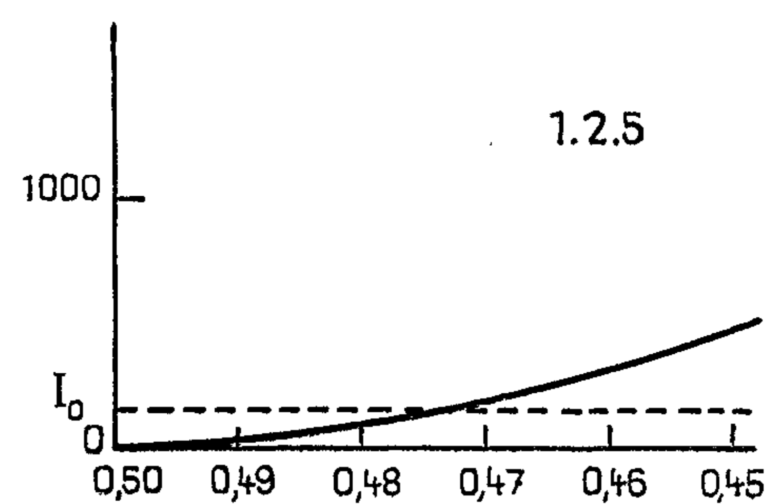
Nous avons entrepris la détermination précise de cette structure au moyen de la diffraction des rayons X et des neutrons. Dans la présente Note, nous reportons les premiers résultats obtenus.

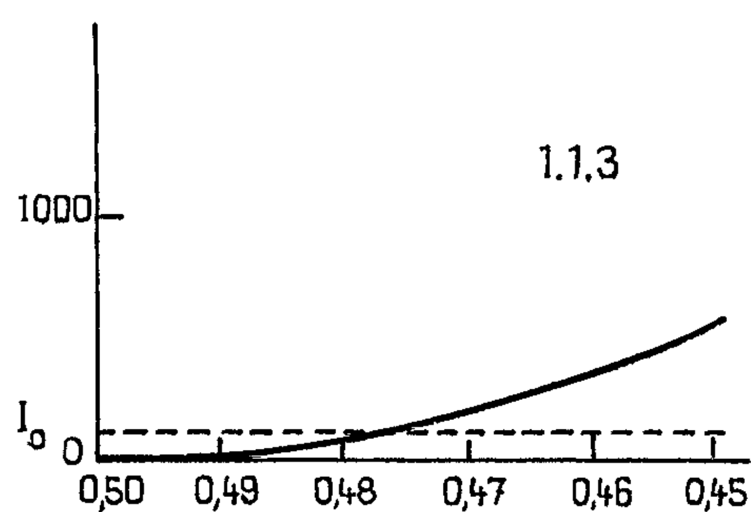
Nous avons enregistré trois types de diagrammes de diffraction.

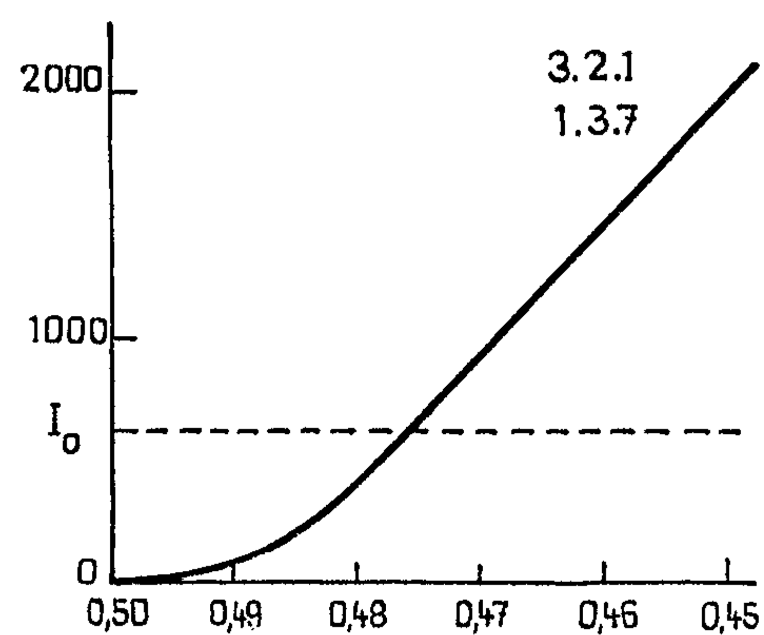
1. *Diagrammes de Seeman Bohlin par transmission et par réflexion.* — Ceux-ci ont été obtenus à l'aide d'un double monochromateur, avec la radiation K_α du cuivre. Ces diagrammes ont permis de confirmer les paramètres publiés par S. Geller et V. Bala.

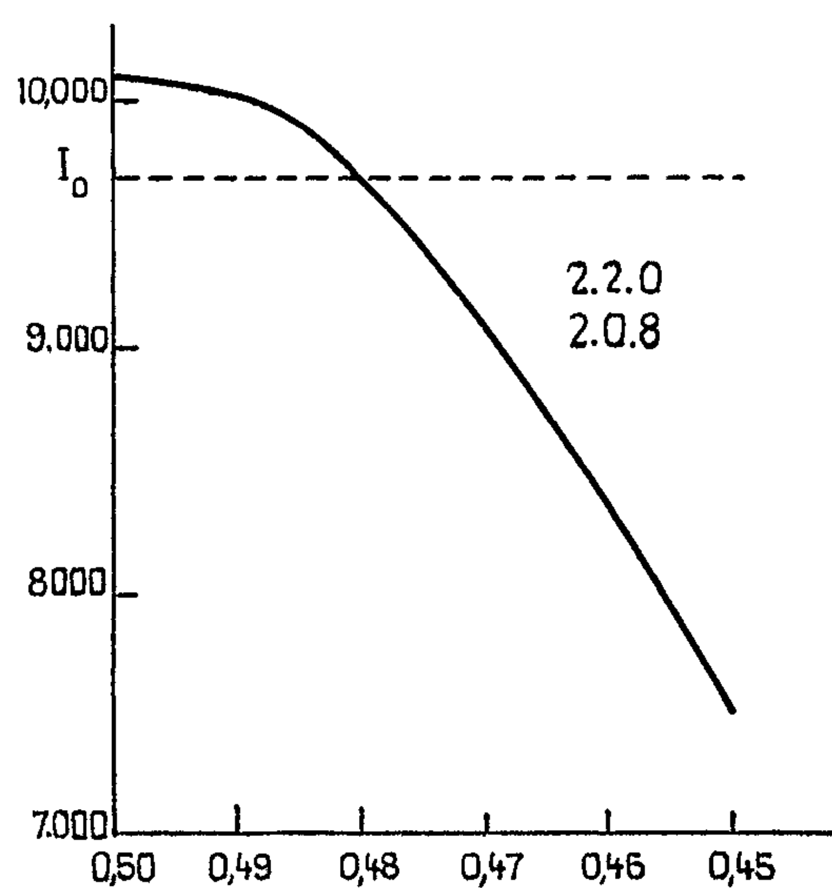
2. *Diagrammes de Weissenberg et de précession.* — Le cristal utilisé, orienté optiquement suivant l'axe ternaire, est une plaquette de 0,15 mm d'épaisseur, fournie par le Centre de Recherches de la Compagnie générale d'Électricité. Nous avons utilisé la radiation K_α du molybdène dans cette série de manipulations. Nous avons d'abord enregistré les réflexions suivantes correspondant à $l = 2n$: $hk.0$, $hk.2$, $hk.12$ et $hk.14$. Nous











Courbes représentant les variations des intensités des raies de diffraction des neutrons en fonction de la coordonnée x de l'atome d'oxygène. Les intersections de ces courbes avec les parallèles aux abscisses correspondant aux intensités observées, permettent d'obtenir une valeur de x pour chaque raie.

avons ensuite essayé d'enregistrer les réflexions suivantes correspondant à $l = 2n + 1$: $hk.1$ et $hk.3$. La présence de ces réflexions révèle un abaissement de la symétrie par rapport à celle de la pérovskite idéale.

Les intensités de ces réflexions étant tout de même très faibles, il a fallu poser respectivement pendant 140 et 250 h.

Nous avons remarqué sur ces clichés, l'absence systématique des réflexions $h = -k$ (ou $k = -i$ ou $i = -h$).

Ce fait est compatible avec l'existence d'un miroir c passant par l'axe ternaire, ce qui correspond au groupe $R\,3\,c$ ou $R\,\bar{3}\,c$.

Nous n'avons pas pu effectuer une détermination précise des paramètres atomiques à partir des diagrammes de rayons X. En effet, on note en premier lieu que les facteurs de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium sont très faibles devant celui du lanthane; en second lieu, les réflexions $l = 2n + 1$ sont peu nombreuses, et ne peuvent être mesurées qu'avec une erreur importante. Ainsi, il s'est avéré nécessaire d'utiliser la diffraction des neutrons, les facteurs de diffusion étant respectivement de :

$0{,}83.10^{-12}$ cm pour le lanthane,
$0{,}35.10^{-12}$ cm pour l'aluminium,
$0{,}58.10^{-12}$ cm pour l'oxygène.

3. *Diagramme de diffraction des neutrons.* — Nous avons étudié un diagramme de poudre réalisé au Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Ce diagramme est compatible avec les groupes $R\,3\,c$ et $R\,\bar{3}\,c$.

Nous avons calculé les variations des intensités en fonction de chacune des coordonnées atomiques. La figure donne un exemple de variation des intensités de quelques réflexions en fonction de la coordonnée x de l'oxygène.

L'ensemble de ces calculs nous a permis d'obtenir les valeurs probables suivantes (dans les groupes envisagés, trois atomes seulement sont indépendants) :

	x.	y.	z.
Al	0	0	0
La	0	0	0,25
O	0,475	0	0,25

Nous poursuivons actuellement, l'étude expérimentale afin d'obtenir un plus grand nombre de données. Nous avons également entrepris la mise au point de programmes de calculs pour ordinateurs CAB 500 et IBM 7094, qui nous permettraient d'étudier la structure en faisant varier simultanément et automatiquement tous les paramètres indépendants.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) Tous les paramètres et indices sont exprimés dans le système hexagonal.

(2) S. GELLER et V. BALA, *Acta Cristallographica*, 9, 1956, p. 1019.

(3) Mme L. COUTURE, Mlle F. BRUNETIÈRE, F. FORRAT et P. TRÉVOUX, *Comptes rendus*, 252, 1963, p. 3046.

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure des peuplements de* Macrocystis pyrifera *(L.) C. Ag. observés en plongée à Kerguelen et Crozet.* Note (*) de M. **Paul Grua**, présentée par M. Roger Heim.

La pénétration en scaphandre autonome dans l'épaisseur de ces herbiers a rendu possibles des précisions écologiques reliées à la transparence des eaux, concernant la configuration verticale, la densité et les limites bathymétriques de la végétation. Des constatations sur la faune sont rapportées.

Les observations ont porté, entre 0 et 15 m d'immersion, sur l'étage infralittoral de terres situées au voisinage de la convergence antarctique dont la localisation semble être à quelques degrés tout au plus au Sud des îles étudiées [1]. Après quelques plongées à l'île de la Possession, dans l'archipel de Crozet, les autres se sont déroulées à Kerguelen, dans la baie du Morbihan, vaste espace intérieur s'ouvrant sur une large passe en direction de l'Est. Les eaux fréquentées, au long des rivages côtiers ou autour d'îlots, étaient de transparences diverses; les valeurs relevées au disque de Secchi s'établissaient en moyenne entre 4 et 15 m. La température fraîche [2] de ces eaux varie, pour la couche superficielle, entre les moyennes mensuelles de 2 et 8,5°C, selon les lieux et les saisons.

Les pieds de *Macrocystis*, individualisables par leur bloc de haptères, ne sont pas contigus et laissent entre eux des espaces variables de l'ordre de 0,5 à 1 m. Dans la partie centrale de l'herbier, les stipes issus de chaque pied sont souvent nombreux, de quelques dizaines à plusieurs centaines, s'élevant verticalement en un faisceau serré et plus ou moins tressé sur lui-même. Dans le cas des pieds dont le nombre de stipes est limité à quelques unités, l'espacement entre eux peut être inférieur aux valeurs indiquées ci-dessus. La fixation des haptères, constituant parfois des masses volumineuses, s'effectue sur des faces subhorizontales, le plus souvent surélevées. Les faces horizontales des creux et les faces verticales ne sont pas colonisées, à moins d'être occupées par l'extension des haptères voisins. Le substrat n'est pas nécessairement de la roche en place, la végétation étant possible sur des blocs dont la stabilité est suffisante pour résister à la turbulence des eaux. En eaux calmes, on peut observer comme base des galets isolés, entourés parfois de sédiment, ou des galets rapprochés recouverts par la croissance progressive des haptères. Dans les zones favorables à une végétation puissante, celle-ci subsiste sur des roches pesantes ou fixes.

Dans les eaux peu transparentes, rencontrées le plus souvent, la limite supérieure d'implantation apparaît à 2 ou 3 m de profondeur. Cette fixation peut se faire plus près de la surface, exceptionnellement jusqu'à la ceinture de *Durvillea antarctica* (Cham.) Hariot, soit à la frange inférieure de l'étage littoral. Batham [3], qui a relevé la présence de *Macrocystis* à un niveau homologue dans les stations abritées de Nouvelle-Zélande, explique le fait par la faible turbulence locale, élément directement accessible à

un observateur de surface. Cette relation ne paraît pas généralisable, car elle porte sur un cas particulier de la limite supérieure du peuplement. L'éclairement reçu par le fond se révèle par contre un facteur limitatif essentiel de la distribution verticale ([4]). Le peuplement disparaît progressivement en s'espaçant aux environs de 12 m de profondeur. Entre ces limites, la végétation est dense, soit que l'espace compris entre les pieds soit réduit, soit que de nombreux pieds comptent une grande quantité de stipes serrés les uns contre les autres, formant alors des sortes de colonnes atteignant 30 cm de diamètre. Des pieds peu prolifiques se répartissent autour de ces fûts, mais cependant ils n'empêchent pas totalement la circulation entre eux. Dans la couche d'eau, d'une épaisseur voisine de 1 m compté au-dessous de la surface, la végétation forme une masse considérable de stipes et de lames dont certaines, enchevêtrées, s'étendent parallèlement à la surface au lieu de pendre obliquement vers le fond. Cela constitue un écran dense que des rais de lumière traversent difficilement par endroit. Il en résulte un espace ombragé au-dessous. Lorsque le couvert est très épais, les stipes ne portent que peu de lames dans leur portion inférieure. Par ailleurs, les lames sont ondulées, rappelant l'aspect des frondes de *Laminaria saccharina*, et cela d'autant plus que les eaux sont plus turbides.

Si l'on considère des eaux plus transparentes, soumises à l'influence du large, la limite supérieure de fixation des pieds a été constatée à 8 m de profondeur. Sur un fond de 15 m, le peuplement se manifeste en pleine puissance et se poursuit au-delà vers la profondeur. Il est connu que les *Macrocystis* se fixent sur des fonds plus importants, et les nombres de 30 ou 40 m sont couramment avancés; nous verrons plus loin ce qu'il faut penser des limites bathymétriques. A la différence de ce qui a été remarqué en eaux peu claires, l'impression générale ressentie dans le corps du peuplement est celle donnée par une forêt plus claire, plus pénétrable à la lumière, et dont le faîte, en surface, reste lâche. La végétation est moins serrée du fait que les pieds peuvent être moins rapprochés et que, d'autre part et surtout, le nombre des stipes issus de chacun d'eux se limite le plus souvent à quelques unités.

Tous les intermédiaires ont été rencontrés, entre les cas schématiques ci-dessus, depuis l'aspect d'une futaie portant sa frondaison au niveau supérieur, ne comptant que des troncs volumineux quoique peu élevés, jusqu'à celui d'un champ de cannes à sucre démesurées, aux pieds peu serrés et au feuillage prospère, en passant par le bois taillis aux plants d'importance inégale et où tous les individus, bien verticaux, atteindraient cependant la couche de surface. Dans les cas extrêmes qui ont été observés, une estimation a donné les valeurs approchées suivantes, par mètre carré de fond situé dans le milieu d'herbiers bien établis : 500 m linéaires de stipes en eaux claires et jusqu'à 3 000 m linéaires de stipes en eaux enrichies de matières organiques ([5]). Parfois ont été rencontrées des

clairières à peuplement détérioré, avec des pieds dont les stipes restants, après avoir perdu la majorité des lames et des flotteurs pendaient en guirlandes festonnantes entre la surface et le fond. Sur le substrat ne subsistaient par place que les blocs de haptères morts enlacés de stipes affaissés.

Les limites des peuplements imposent les remarques suivantes. Au voisinage de la limite extérieure des bancs, au-dessus des fonds dont le faible éclairement est encore favorable à l'espèce, le peuplement se poursuit en profondeur tandis que la hauteur de la végétation diminue. Le sommet des plants s'éloigne progressivement de la surface, les pieds s'espacent, et, pour chacun d'eux, décroît le nombre de stipes. On ne peut, en conséquence, déterminer l'étendue de l'herbier à *Macrocystis* par l'observation des contours de celui-ci à la surface. D'ailleurs, sous l'effet de courants qui inclinent les stipes, les limites visibles des bancs se rétrécissent. A la limite opposée, du côté des éclairements importants, le peuplement typique ne présente pas un éclaircissement symétrique : la bordure supérieure s'érige en une lisière précise, surgissant du fond jusqu'à la surface.

Un fait inattendu est la rareté de la faune mobile dans cet herbier. Durant une trentaine d'heures passées dans des zones à *Macrocystis*, outre des incursions de manchots *Aptenodytes patagonica* Miller, *Pygoscelis papua* (Forster), et de cormorans *Phalacrocorax verrucosus* Cabanis, une dizaine de poissons ont été vus, encore n'était-ce que sur les marges des bancs. Le nombre généralement faible de poissons vivant dans la Baie n'est peut-être pas étranger à cette pauvreté constatée dans l'herbier; celui-ci n'est pas le milieu d'élection favorable qu'on a pu supposer. Les *Macrocystis* exercent-elles une influence à laquelle seraient sensibles certains vertébrés ? Des extraits analysés de *M. pyrifera* californiennes se sont révélés toxiques pour les souris (6). Des invertébrés peuvent se nourrir de cette algue (7) tandis que sous leur couvert d'autres viennent chercher abri (8) et que des formes sessiles s'y développent en masses considérables. Des mesures de biomasse animale ont donné des valeurs s'élevant jusqu'à 1,5 kg/dm²; les espèces constituantes, actuellement à l'étude, sont surtout constituées par des synascidies, des moules et des éponges.

Une collection de photographies en couleurs a été faite dans les herbiers.

(*) Séance du 17 août 1964.
(1) R. Delépine, *C.N.F.R.A.*, 3, 1963, p. 25.
(2) P. Grua, *Third Intern. Biometeor. Congr.*, Pau, 1963, Pergamon Press, Oxford (sous presse).
(3) E. J. Batham, *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, 84, 1956, p. 447.
(4) P. Drach, *C. R. Soc. Biogéogr.*, 227, 1949, p. 46.
(5) Le mètre linéaire utilisé comme unité est le produit du nombre de stipes comptés à 1 m au-dessus du fond, par la longueur moyenne de la végétation au lieu considéré.
(6) R. C. Habekost, M. F. Ian et W. H. Bruce, *J. Washington Acad. Sc.*, 45, 1955, p. 101.
(7) W. J. North, *Nature*, 190, 1961, p. 1214.
(8) P. Grua, *T. A. A. F.*, 10, 1960, p. 15.

(*Station Biologique de Roscoff, Finistère.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Taux comparé du pétiole et du limbe de Vigne pour quelques éléments minéraux.* Note (*) de MM. **Jules Carles**, **Jean Magny** et Mlle **Anne Alquier-Bouffard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les divers éléments minéraux ou organiques se trouvent dans le pétiole à un taux parfois très différent de celui du limbe. Cette différence que concrétise le rapport symbolique limbe/pétiole est très importante pour l'étude du métabolisme et de la circulation minérale.

Tout ce qui dans la feuille arrive au limbe, passe par le pétiole. La richesse du pétiole dépendra de la relation qui s'établira entre l'entrée et la sortie, entre le passage d'un élément de la tige au pétiole et le passage de ce même élément du pétiole au limbe. Le taux du pétiole permet d'avoir une idée de l'approvisionnement de la feuille et les variations de ce taux autorisent à se demander si le pétiole n'est pas un organe de régulation ou même de régularisation [1].

Le taux du pétiole est parfois intermédiaire entre ceux du sarment et du limbe, mais il lui arrive d'être supérieur ou inférieur à l'un et à l'autre. Si nous considérons les acides organiques, par exemple [2], nous trouvons dans le pétiole une teneur intermédiaire avec une concentration plus forte dans le limbe et plus faible dans le sarment pour l'acide malique, tandis que pour l'acide tartrique, la concentration la plus forte se trouve dans le sarment, et la plus faible dans le limbe : pour l'acide citrique, en revanche, le taux du pétiole est inférieur à celui du limbe et à celui du sarment, et pour l'acide quinique le taux du pétiole est supérieur à celui du limbe et à celui du sarment.

Considérons seulement le rapport existant entre les taux du limbe et ceux du pétiole. Ce rapport sera d'autant plus élevé que le limbe est plus riche relativement au pétiole ou que le passage du pétiole au limbe est plus facile et l'accumulation moindre. En revanche, un rapport qui pour un élément se situe au-dessous de 1, témoigne d'un passage relativement difficile, soit parce que le limbe n'utilise pas cet élément, soit qu'il arrive trop abondamment dans le pétiole.

Considérons les analyses de feuilles récoltées le même jour, sur le même cépage et qui diffèrent seulement pour les porte-greffes et par le fait que le sol était tantôt calcaire et tantôt non calcaire.

Les feuilles récoltées sur sols non calcaires provenaient de Saint-Émilion sur Rupestris, sur R-110, sur 3309, sur 161-49, sur 41-B et enfin de Saint-Émilion direct; pour sol calcaire, elles provenaient de Saint-Émilion sur 333, sur RS-B 1, sur BC-1, sur 41-B et sur 161-49.

Le rapport limbe/pétiole varie beaucoup suivant les éléments ou les échantillons. Le fer sur terrain non calcaire, par exemple, se trouve à un

taux de 308.10⁻⁶ dans le limbe et 60 dans le pétiole : le rapport limbe/pétiole est de 5,10. La situation inverse se réalise dans les mêmes feuilles pour le potassium : le rapport limbe/pétiole est de 0,29 avec 1,34 % du poids sec dans le limbe et 4,58 dans le pétiole.

Si nous classons d'après leur importance, les valeurs de ce rapport limbe/pétiole, pour les limbes récoltés sur terrain non calcaire, nous trouvons, en premier lieu, le fer avec 5,10; en second lieu, le manganèse avec 2,46, puis le soufre avec 1,85, le phosphore avec 1,58; le rapport passe au-dessous de 1 pour le calcium 0,96, le sodium 0,58, le magnésium 0,51 et le potassium 0,40.

De la considération de ce classement, il semble résulter que le fer, le manganèse, le soufre et le phosphore passent très vite dans le limbe : leur accumulation dans le pétiole n'est pas à craindre, mais le problème pourrait se poser de savoir si l'approvisionnement est suffisant, étant bien entendu qu'il s'agit de l'approvisionnement de la feuille, et non pas de celui de la plante qui dépend de la pénétration dans les racines.

De ce classement résulte aussi la constatation que les trois éléments dont les sels sont ordinairement les plus solubles, le potassium, le sodium, le magnésium, sont aussi ceux qui s'accumulent le plus dans le pétiole.

Si nous considérons la moyenne de ces dosages nous voyons, sur sol calcaire, le limbe s'enrichir en certains éléments : le soufre en particulier passe de 0,42 à 0,79 % du poids sec, ce qui représente une augmentation de 1,90 pour 1. Le manganèse croît presque autant : il passe de 39,8 à $69,7.10^{-6}$ dans le limbe, soit une augmentation de 1,75. Cette augmentation est de 1,50 pour le potassium, 1,40 pour le calcium, 1,30 pour le sodium et 1,06 pour le phosphore. Le fer et le magnésium baissent très nettement, puisqu'ils passent respectivement à 0,67 et 0,55 pour 1.

Malgré ces variations, les relations entre le limbe et le pétiole restent du même ordre. Le calcium augmente de 1,40 dans le limbe et de 1,56 dans le pétiole : il en résulte que le rapport limbe/pétiole passe de 0,95 à 0,85. La teneur en calcium a augmenté dans le pétiole plus que dans le limbe et ceci est tout à fait normal sur sol calcaire, mais cet élément passe moins facilement du pétiole au limbe, sans doute parce que le limbe utilise difficilement ce surplus.

Encore sur terrain calcaire, le fer est nettement moins abondant dans les limbes, 206.10^{-6} en moyenne au lieu de 308, tandis que son taux s'est à peu près maintenu dans le pétiole. La diminution du taux de fer dans le limbe proviendrait donc plus encore de la non utilisation que du manque d'approvisionnement. Le rapport limbe/pétiole passe en effet de 5,10 à 3,60.

Dans les limbes récoltés sur terrain calcaire, le magnésium diminue presque de moitié, par rapport aux limbes récoltés sur terrain non calcaire, et passe de 0,471 à 0,259 % du poids sec, mais il diminue beaucoup plus encore dans le pétiole, de 0,916 à 0,313 %. Il en résulte que le rapport

Teneur des limbes et des pétioles de vigne Saint-Émilion sur différents porte-greffes (en pour-cent du poids sec) *et pour* Mn, Fe *et* Co (en 10^{-6}).

	P.	S.	K.	Ca.	Mg.	Na.	Mn.	Fe.	Co.
Sol non calcaire.									
Saint-Émilion direct :									
Limbe	0,154	0,484	0,83	1,87	0,700	0,029	52,2	354	0,015
Pétiole	0,144	0,384	2,42	1,97	1,01	0,074	13,4	43	-
Sur 41 B :									
Limbe	0,154	0,472	0,93	1,24	0,426	0,018	44,2	304	0,005
Pétiole	0,090	0,211	2,62	0,88	0,900	0,027	14,7	63	-
Sur 161-49 :									
Limbe	0,169	0,506	0,95	1,18	0,442	0,025	41,5	297	0,045
Pétiole	0,079	0,183	2,83	1,12	0,850	0,037	24,1	66	-
Sur Rupestris :									
Limbe	0,158	0,444	0,90	0,61	0,456	0,022	38,8	340	0,025
Pétiole	0,100	0,148	1,75	1,67	1,08	0,041	13,4	79	-
Sur R-110 :									
Limbe	0,165	0,221	0,87	1,32	0,394	0,024	34,8	257	0,015
Pétiole	0,118	0,210	2,07	1,18	0,820	0,032	12,1	59	-
Sur 3309 :									
Limbe	0,165	0,392	0,92	1,11	0,408	0,026	27,5	297	0,030
Pétiole	0,082	-	1,75	0,87	0,834	0,036	19,4	52	-
Sol calcaire.									
Saint-Émilion sur 41 B :									
Limbe	0,176	0,756	1,19	1,38	0,368	0,030	68,3	195	0,030
Pétiole	0,133	-	4,24	1,41	0,560	0,050	30,8	33	-
Sur 161-49 :									
Limbe	0,165	0,664	1,34	1,95	0,280	0,030	60,3	224	0,010
Pétiole	0,093	-	4,48	1,63	0,450	0,046	45,5	59	-
Sur 333 :									
Limbe	0,180	0,638	1,45	1,09	0,200	0,031	49,5	191	0,010
Pétiole	0,154	0,229	4,80	2,84	0,240	0,050	18,8	63	-
Sur RS B1 :									
Limbe	0,169	1,206	1,50	1,37	0,230	0,033	89,8	211	0,020
Pétiole	0,100	0,336	5,04	2,02	0,295	0,051	42,8	59	-
Sur BC1 :									
Limbe	0,169	0,700	1,22	2,78	0,215	0,030	80,4	208	0,010
Pétiole	0,136	0,255	4,32	2,14	0,319	0,050	21,4	72	-
Moyenne sur sol non calcaire :									
Limbe	0,161	0,420	0,90	1,22	0,471	0,024	39,8	308	0,022
Pétiole	0,102	0,227	2,24	1,28	0,916	0,041	16,2	60	-
Moyenne sur sol calcaire :									
Limbe	0,172	0,793	1,34	1,71	0,259	0,031	69,7	206	0,016
Pétiole	0,123	0,273	4,58	2,01	0,373	0,049	31,9	57	-

limbe/pétiole augmente et passe de 0,51 à 0,69, témoignant d'une plus importante utilisation de cet élément ou tout au moins d'un passage plus facile entre le pétiole et le limbe.

L'élément le plus caractéristique, par sa plus importante utilisation sur terrain calcaire est le soufre, qui, au lieu de diminuer, double presque dans le limbe, passant de 0,420 à 0,793 %, alors qu'il augmente à peine dans le pétiole de 0,227 à 0,273 % du poids sec. L'utilisation du soufre est donc beaucoup plus grande dans le limbe et puisqu'il s'accroît tout de même dans le pétiole, il semblerait que son approvisionnement soit nettement plus important : le rapport limbe/pétiole passe de 185 à 290.

Le potassium augmente sur terrain calcaire, où son taux passe dans les limbes de 0,90 à 1,34 % du poids sec, mais il augmente plus encore dans le pétiole, de 2,24 à 4,58. L'approvisionnement en potassium que nous pouvons apprécier d'après son taux dans le pétiole, est donc beaucoup plus important sur sol calcaire, mais l'utilisation ne suit que de loin cette augmentation. Un freinage paraît se produire, un équilibre qui serait indépendant de la quantité de potassium, puisque le rapport limbe/pétiole se maintient entre des limites assez précises.

Ces quelques exemples nous permettent d'entrevoir l'importance que peut prendre le pétiole dans la répartition et la régulation de certains éléments. Nous pouvons considérer comme sans influence sur la régulation les pétioles qui, lorsqu'un élément devient plus ou moins abondant, gardent par rapport au limbe une relation à peu près invariable. Lorsque nous voyons par exemple dans toutes les feuilles sur terrain calcaire, le rapport limbe/pétiole se maintenir pour le potassium entre 0,28 et 0,30, soit une variation de 7 % seulement, alors que le taux dans le limbe varie de 1,19 à 1,50, soit une variation de 26 %, nous pouvons penser que c'est la teneur en potassium dans le pétiole (et dans la plante) qui commande celle du limbe, et que le pétiole lui transmet cet élément proportionnellement à ce qu'il reçoit. Pour ces mêmes feuilles, en revanche, nous voyons ce rapport varier pour le fer de 2,90 à 5,90, soit une variation de 104 %, alors que le taux du limbe varie seulement de 191 à 224.10^{-6}, soit de 17 %. La différence entre ces deux éléments apparaît dans le rapport limbe/pétiole, beaucoup plus stable pour le potassium, tandis que pour le fer, c'est le taux moyen du pétiole qui ne varie guère.

Ainsi donc le rapport limbe/pétiole ouvre un jour nouveau sur la physiologie de la feuille, et nous donne une idée des modalités de la circulation des éléments, dont certains, comme le fer, passent très rapidement dans le limbe, d'autres comme le potassium plus difficilement, mais beaucoup plus régulièrement.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) J. Carles, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12, 1962, p. 407-414.
(2) J. Carles et A. Alquier-Bouffard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 925.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Présence, dans les photocytes des annélides* Polynoinæ, *d'une forme paracristalline de réticulum endoplasmique.* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Les photocytes des élytres de *Polynoinæ* sont caractérisées par leur charge en grains glycoprotidiques fortement acidophiles. Au microscope électronique, ces grains sont constitués par un ensemble de tubes de 200 Å de diamètre, agencés selon un motif fondamental défini. Les tubes montrent des relations de continuité avec le réticulum endoplasmique et avec le feuillet externe de l'enveloppe nucléaire.

Les Annélides Polychètes appartenant à la famille des Aphroditiens *Polynoinæ* portent dorsalement des expansions tégumentaires ovoïdes, plates et souples, les *élytres*. Chez de nombreuses espèces, une aire définie des élytres s'illumine brillamment en réponse à une excitation. L'examen histologique de cette aire lumineuse montre l'aspect particulier de la couche épithéliale qui constitue la face inférieure des élytres. Ses cellules ou photocytes [(1), (2)] sont beaucoup plus hautes que celles de l'épithélium banal; comme celles-ci, elles contribuent à l'élaboration d'une cuticule et possèdent une zone cytoplasmique proximale dense, granuleuse, riche en glycogène, probablement impliquée dans ce phénomène. Mais seuls les photocytes contiennent, dans leur cytoplasme périnucléaire et distal, une grande quantité de grains acidophiles ovoïdes, souvent disposés en files parallèles au grand axe cellulaire. La taille des grains augmente avec leur distance au noyau; à l'extrême, ils sont plus volumineux que ce dernier.

Sur des coupes à la paraffine d'élytres de *Lagisca extenuata* Grube et *Acholoë astericola* Delle Ch., nous avons cherché à caractériser les affinités tinctoriales et les particularités histochimiques des grains des photocytes : ils prennent l'éosine du colorant de Mann, l'orange G du mélange de Heidenhain, le jaune de naphtol du trichrome en un temps; ils se colorent intensément par la fuchsine acide. Leur caractère acidophile est donc très prononcé. Cependant l'hémalun ou l'hématoxyline leur confèrent une coloration légère, mais nette à condition qu'aucun colorant acide ne soit ultérieurement employé. Cette basophilie est très probablement due à la présence de mucopolysaccharides neutres, décelables autrement par le réactif de Schiff après oxydation par le bismuthate de sodium et surtout par l'acide periodique.

L'épreuve de l'acétylation réversible confirme la nature glucidique du produit révélé. La réaction de Bauer, le carmin de Best, le bleu Alcian à bas pH, la fuchsine-paraldéhyde après oxydation permanganique donnent des résultats négatifs. La réaction de Feulgen d'une part, et les colorations par le vert de méthyle-pyronine ou la gallocyanine d'autre part, pratiquées

après des fixations appropriées, ne permettent jamais de révéler la présence d'acides nucléiques au niveau des grains. Ceux-ci sont faiblement tannophiles (réaction de Salazar) mais fortement caractérisés par la réaction de Hartig-Zaccharias signalétique des protides. La réaction des α-amino-acides à l'alloxane-Schiff, la tétrazoréaction de Danielli, la réaction de l'arginine de Sakaguchi sont positives. La réaction au ferricyanure ferrique (Adams) est exceptionnellement forte à leur niveau. Beaucoup des groupements réducteurs révélés par cette dernière réaction doivent être des groupements sulfhydrilés : ils réagissent spécifiquement et fortement avec le réactif de Barrnett et Seligman ou avec le néotétrazolium. Enfin, sur des coupes à congélation ou des dilacérations d'élytres fixées au formol, les grains ne semblent pas avoir d'affinité pour le noir Soudan B.

Cet ensemble de caractères distingue les grains acidophiles des organites cytoplasmiques fondamentaux et renforce l'interprétation [(1), (2), (3)] suivant laquelle il s'agit de *grains de sécrétion* probablement impliqués dans la réaction bioluminescuse.

Cependant, l'observation au microscope électronique de ces mêmes grains de sécrétion montre la complexité de leur structure : chaque grain est constitué par un ensemble de tubes de calibre uniforme (∾200 Å de diamètre), dont les trajets et la disposition relative sont précisément agencés selon un motif fondamental répété dans la totalité du grain. La paroi des tubes est formée d'une « membrane unitaire » qui peut être résolue en trois feuillets, l'externe et l'interne, denses, enserrant un feuillet clair. La lumière des tubes (∾40 Å de rayon) contient une substance homogène, légèrement opaque aux électrons après fixation osmique. Chaque tube suit, dans un plan, une courbe élastique régulière plus ou moins pincée selon les grains considérés, dont la période est de l'ordre de 800 Å, et l'amplitude de 430 Å. Des séries de tubes suivent des courbes identiques, en phase les unes par rapport aux autres; leurs

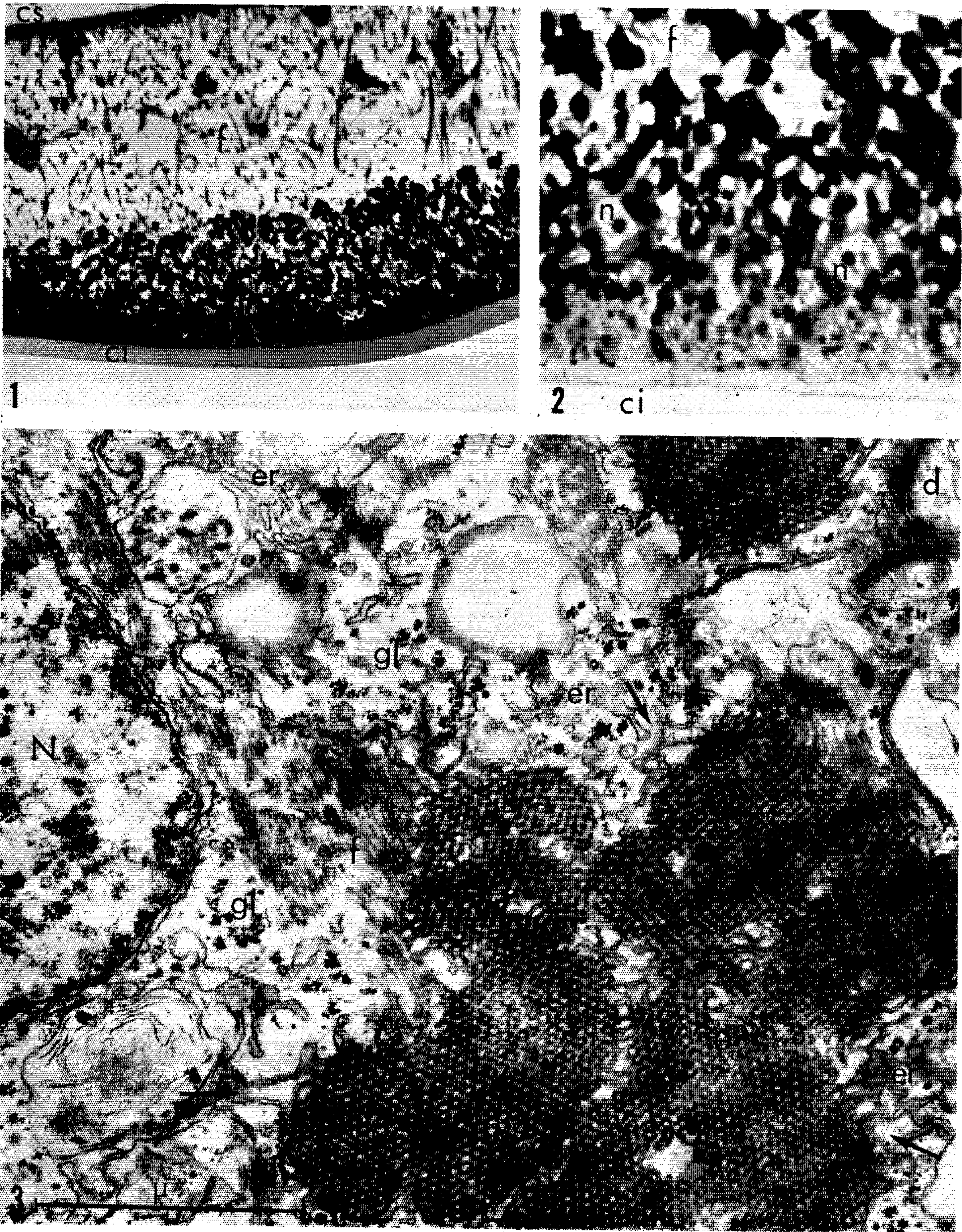
EXPLICATION DES FIGURES.

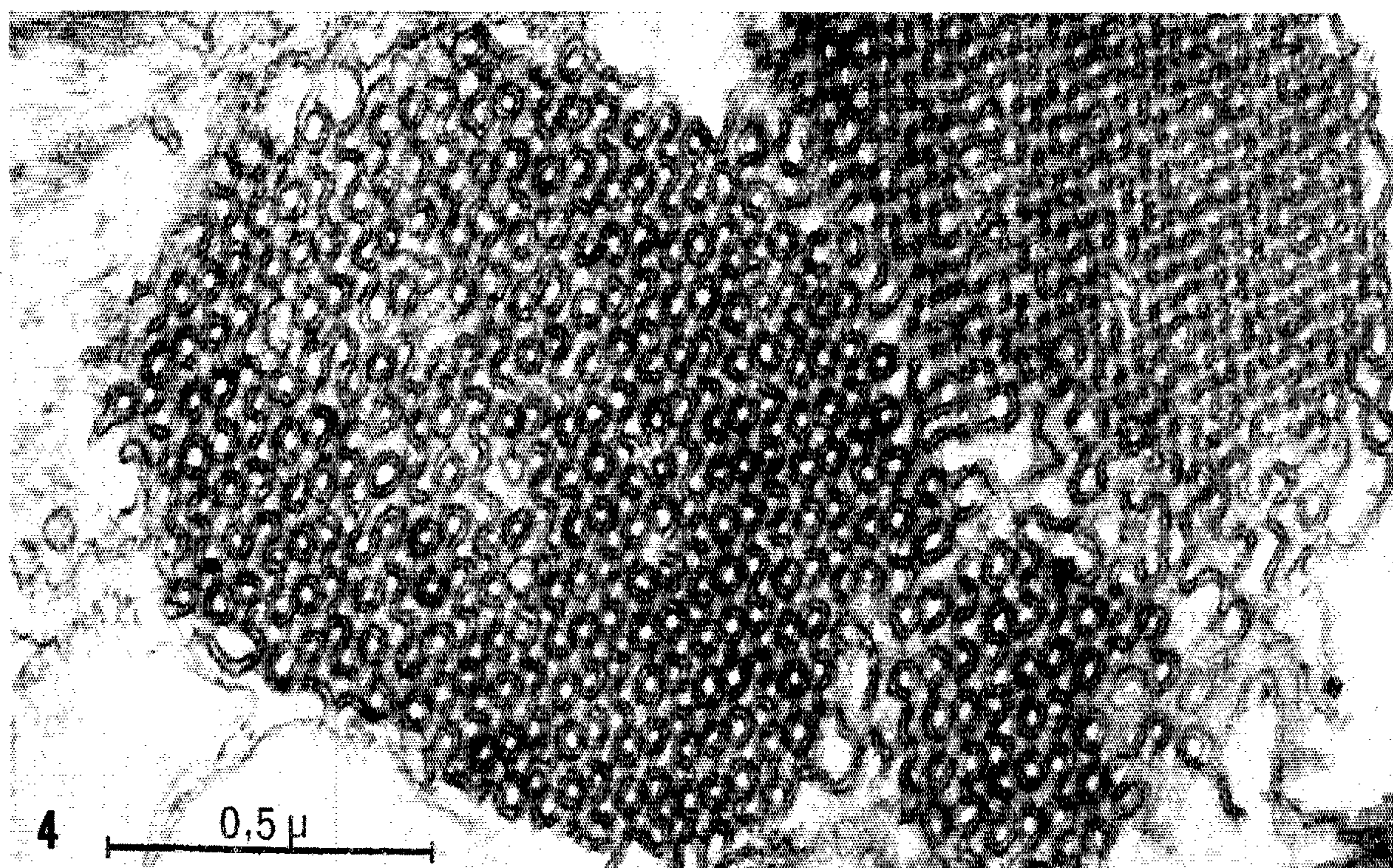
Planche I.

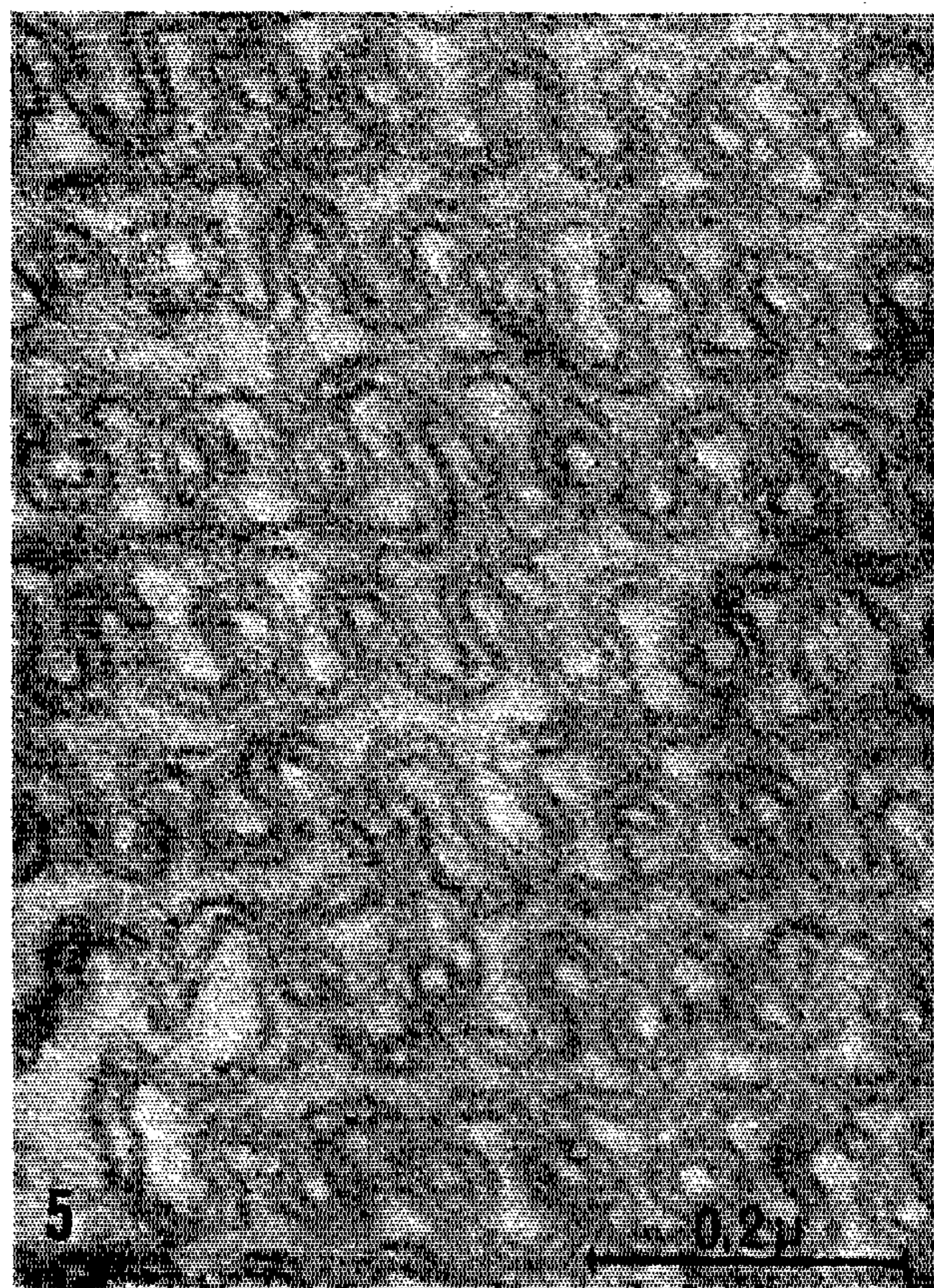
Fig. 1. — Coupe transversale d'une élytre d'*Acholoë*, au niveau de la zone photogène. Ci, cuticule inférieure; Cs, cuticule supérieure. Un feutrage de fibres F sépare l'hypoderme de la face inférieure, ici différencié en photocytes riches en grains de sécrétion, de l'hypoderme de la face supérieure de l'élytre. Coupe semi-fine (G × 550).

Fig. 2. — Détail de la micrographie optique précédente. Les plus petits grains de sécrétion sont situés dans la partie proximale des photocytes, entre la cuticule Ci et les noyaux N; A l'opposé, des grains plus gros sont entourés de fibres *f* (G × 1400).

Fig. 3. — Au microscope électronique, les grains ont un aspect en « cotte de maille » dû à l'agencement régulier de tubes; ceux-ci sont en continuité (->) avec le réticulum endoplasmique dont les membranes sont parfois garnies de ribosomes. Autour des grains on remarque des formations fibrillaires *f* et des granules de glycogène Gl. La membrane plasmatique présente de fréquents desmosomes *d*. N, noyau (G × 45 000).


cs
f
ci
1
f
n
n
2
ci
er
d
gl
er
N
f
gl
er
3


4
0,5 µ


5
0,2 µ

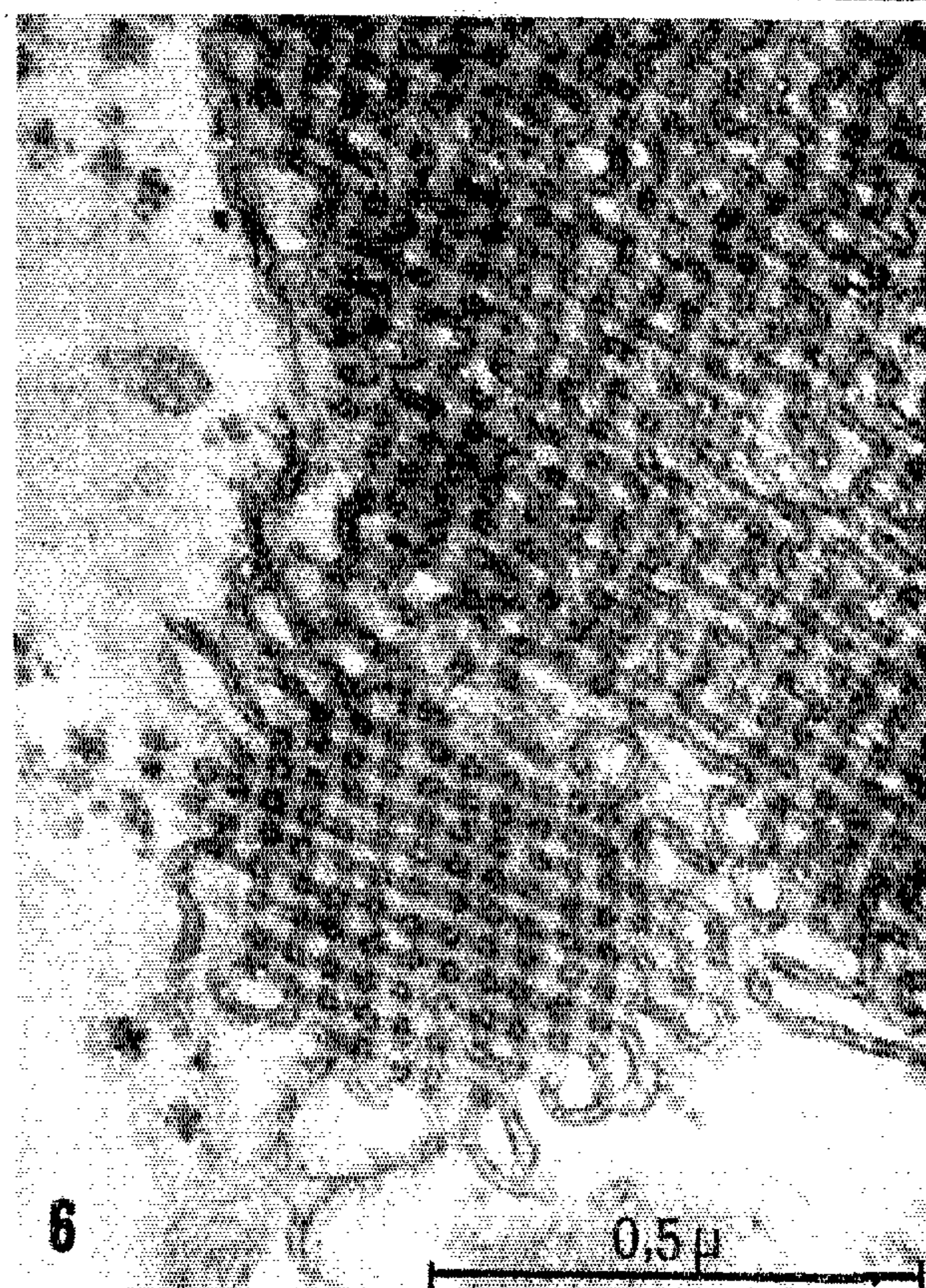

6
0,5 µ

Planche II.

Fig. 4. — Aspect des grains dans la région distale des photocytes ($G \times 73\ 000$).

Fig. 5. — Le plan de coupe est ici sensiblement parallèle au plan défini par les axes d'une série de tubes. L'épaisseur de la coupe contient des tubes appartenant à deux séries; leurs images se superposent en donnant des aspects en anneaux analogues à ceux de la figure 4 ($G \times 135\ 000$).

Fig. 6. — L'un des deux grains associés en « macle » est probablement sectionné par un plan perpendiculaire au plan de coupe de la figure 5 ($G \times 81\ 000$).

axes sont parallèles, situés dans un même plan et séparés de ~ 800 Å. Le plan ainsi défini est répété dans l'ensemble du grain à des distances de 600 à 800 Å environ. Les courbes correspondant à deux plans voisins ont des axes superposables mais sont décalées d'une demi-période. Cette particularité explique l'aspect en « cotte de maille » donné par certaines images (*fig.* 4 et 5), où l'on observe, dans l'épaisseur de la coupe, deux plans de tubes qui sont également compris dans la profondeur du champ de l'objectif électronique.

Bien que les grains, du fait de leur orientation quelconque dans les photocytes, donnent sur coupe des images extrêmement diverses, il semble que tous puissent être interprétés suivant le plan d'organisation que nous venons de décrire. Le caractère « cristallin » de leur architecture (puisqu'il y a répétition d'un motif fondamental défini) est encore accrédité par plusieurs observations : les grains ont souvent des bords franchement délimités et une forme géométrique (carré, triangle, hexagone); ils s'associent parfois étroitement en « macles » dans lesquelles chaque unité a une orientation différente (*fig.* 4 et 6); enfin des « défauts de maille » rompent par places la monotonie du motif dessiné par les tubes.

C'est dans la partie proximale et périnucléaire des photocytes, c'est-à-dire là où les grains sont les plus petits, qu'on trouve des images suggérant l'origine des grains : les parois de leurs tubes sont fréquemment en continuité avec celles des citernes du réticulum endoplasmique lisse (*fig.* 3). Dans un cas favorable nous avons pu aussi observer la continuité de plusieurs tubes avec le feuillet externe de l'enveloppe nucléaire. Il ne fait donc pas de doute que la partie membranaire des grains, c'est-à-dire les parois des tubes qui les constituent, représentent un *organite cytoplasmique* qui peut être interprété comme une forme de réticulum endoplasmique d'un haut degré d'organisation. Sa structure évoque celle des inclusions « paraplasmiques » signalées récemment dans les ovules et les nectaires de certaines Renonculacées [(4), (5)], mais diffère de celle des corps myéloïdes lamellaires décrits par Porter et Yamada (6). La substance contenue dans la lumière des tubes représente seule sans doute un *produit* de sécrétion (au sens large du terme) élaboré ou simplement accumulé par les tubes. Sa répartition dans les structures

décrites aboutit à une augmentation considérable de la surface par rapport au volume. Cette disposition pourrait jouer un rôle lors du déclenchement de la réaction lumineuse, qui implique probablement des changements de perméabilité des membranes des tubes facilitant le contact entre le produit qu'elles enferment et d'autres constituants cytoplasmiques.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) C. Bonhomme, *Arch. Anat.*, 43, 1954, p. 202-235.
(2) C. Bonhomme, *Bull. Inst. Océanogr.*, 823, 1942, p. 1-8.
(3) J. A. C. Nicol, *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 36, 1957, p. 529-538.
(4) J. Eyme, *Botaniste*, 41, 1963, p. 137-179.
(5) J. Eyme et M. Le Blanc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4958.
(6) K. R. Porter et E. Yamada, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 181-206.

(*Institut Océanographique*, 195, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *La Ratte préparée selon la technique de Parlow convient-elle à l'étude d'une substance stimulant la décharge d'hormone lutéïnisante par l'hypophyse ?* Note (*) de Mlle **Marie-Anne Novella** et MM. **Jean-Jacques Alloiteau** et **Pierre Aschheim** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

La Ratte de Parlow convient au dosage de l'hormone lutéïnisante (LH). Mais l'hormone chorionique utilisée dans sa préparation abaisse le contenu en LH de son hypophyse de 10 à 2 μg. Cet animal semble donc peu fait pour l'étude des substances provoquant la décharge de LH par l'hypophyse.

Un double traitement, par l'hormone de jument gravide (PMS), puis par l'hormone chorionique (HCG) lutéïnise massivement l'ovaire de la Ratte impubère. La chute de l'acide ascorbique d'un tel ovaire sous l'effet d'une substance lutéïnisante constitue la base de la méthode de Parlow, l'une des plus sensibles et des plus spécifiques pour doser de telles substances d'origine hypophysaire (LH) ou autre [([2]), ([4])]. Très sensible à LH, la Ratte de Parlow devait tenter ceux qui étudient les substances hypothalamiques (LRF) libérant le contenu LH de l'hypophyse [([5]) à ([9])]. Ces essais impliquent que l'hypophyse contient une quantité appréciable de LH mobilisable. La présente Note montre qu'un tel postulat mérite discussion.

Méthodes et matériel. — 1. *a.* Pour doser LH, on utilise une variante ([4]) de la technique de Parlow, adaptée à des rattes de souche Holtzmann ([10]). La préparation des animaux est celle du groupe B (tableau I) : PMS à l'âge de 23 jours, HCG aux 26e et 27e jours. La substance à éprouver est diluée dans 0,5 ml de sérum physiologique et injectée par voie veineuse dans la matinée du jour où les rattes ont 33 jours. 3 h après cette injection, les rattes sont tuées; on pèse leur ovaire droit et l'on y dose l'acide ascorbique.

b. Toute séance de dosage comprend un lot d'animaux ayant reçu, 3 h avant d'être tués, du sérum physiologique et deux lots ayant reçu respectivement 0,8 et 3,2 μg de LH-NIH-S_3. Pour chaque dose utilisée, cinq animaux ont été injectés, sauf à la 3e séance, où les lots étaient de sept.

c. Le traitement statistique consiste : α. en un ajustement des moyennes dans une analyse de covariance qui utilise la régression entre contenu de l'ovaire en acide ascorbique et poids ovarien ([11]); β. en une comparaison de ces moyennes ajustées à la moyenne du groupe témoin; γ. en une succession d'analyses en quatre points permettant d'évaluer le rapport de l'activité biologique de chacun des produits dosés à celle du standard utilisé.

2. *a.* Les rattes dont on veut déterminer le contenu hypophysaire en LH ont la même origine que les précédentes et le même âge (33 jours) au moment de l'autopsie (avant 14 h). Les hypophyses, débarrassées du lobe postérieur, sont recueillies sur carboglace, réunies en groupes et conservées, si besoin est, à — 15°. Avant l'injection, chaque groupe est broyé dans du sérum physiologique. Deux dilutions en sont préparées, telles que : *a.* on injecte 0,5 ml; *b.* le rapport des dilutions soit de 1 à 4; *c.* leurs activités respectives soient proches de celles des deux doses du standard. Deux essais préalables dans lesquels cette dernière condition n'était pas remplie ont été supprimés du tableau I; cependant, pour le groupe G, l'essai préalable est reproduit à titre d'expérience préliminaire.

b. Le tableau I indique la nature des traitements subis par les rattes donneuses d'hypophyses.

TABLEAU I.

Groupes.	Séances.	Traitements. Jour 23.	J. 26-27.	J. 28-31.	J. 32.	J. 33.	Nombre d'hypophyses par groupe.	Dilutions (hypo /0,5 ml).	Ŷ (e).	Sm (f).	Contenu en LH (μg /hypo).	Limites de confiance 95 %.
A	III	NaCl (a)	NaCl	O	O	O	20	0,05	64,0	4,2	7,8	2,9-20,4
								0,2	41,8	3,0		
	IV	NaCl	NaCl	O	NaCl	O	8	0,05	81,3	3,2	9,3	3,2-26,6
								0,2	65,7	1,5		
	V	O	O	O	O	O	8	0,05	69,3	6,8	15,4	8,0-29,6
								0,2	37,3	6,9		
B	I	PMS (b)	HCG (c)	O	O	O	9	0,3	81,6	2,0	2,3	1,5- 3,5
								1,2	62,1	2,4		
	I	PMS	HCG	O	O	O	9	0,3	80,8	4,3	2,4	1,6- 3,7
								1,2	60,6	6,0		
	II	PMS	HCG	O	O	O	24	0,3	57,4	2,3	1,9	0,9- 3,9
								1,2	43,5	1,3		
	III	PMS	HCG	O	O	O	17	0,3	64,2	6,9	1,1	0,4- 3,2
								1,2	43,7	5,3		
C	II	PMS	HCG	O	HCG	O	23	0,3	60,4	4,0	1,7	0,8- 3,4
								1,2	43,9	3,3		
D	II	PMS	HCG	O	O	HCG	22	0,3	65,3	5,0	1,8	1,0- 3,1
								1,2	39,9	3,7		
E	III	PMS	HCG	P (d)	P	O	17	0,21	61,3	3,6	1,0	0,2- 5,3
								0,84	49,6	7,9		
F	V	PMS	NaCl	O	O	O	8	0,1	65,3	12,1	9,5	5,0-18,1
								0,4	32,2	5,0		
G	IV	NaCl	NaCl	O	HCG	O	8	0,1	87,3	2,9	2,3	0,5- 9,5
								0,4	73,8	7,6		

(a) NaCl à 9 ‰, sérum physiologique, sc.
(b) PMS : Organon 50 U. I., sc.
(c) HCG : Organon 25 U. I., sc.
(d) P : progestérone 2 mg, sc.
(e) Ŷ : acide ascorbique ovarien en microgrammes, ajusté par covariance au poids de l'ovaire.
(f) Sm : erreur-type de la moyenne.

Résultats. — Ils figurent dans le tableau I, exprimés, par rapport au standard, en microgrammes de LH pour une hypophyse, avec les limites de confiance à 95 %. Pour permettre une vérification, le tableau II donne les taux d'acide ascorbique obtenus chez le groupe de contrôle et les deux groupes injectés de 0,8 et 3,2 μg de LH pour chaque séance de dosage.

1. Les trois essais du groupe A indiquent que les rattes de 33 jours n'ayant subi aucun traitement gonadotrope ont un contenu hypophysaire moyen de 10 μg de LH.

TABLEAU II.

	Séance				
	I.	II.	III.	IV.	V.
$Y \pm$ Sm (sérum physiologique)...........	$101,5 \pm 19,1$	$76,2 \pm 5,3$	$67,7 \pm 7,0$	$96,2 \pm 4,1$	$84,6 \pm 3,7$
$\hat{Y} \pm$ Sm (LH 0,8 μg).	$83,8 \pm 7,6$	$55,7 \pm 4,2$	$50,6 \pm 4,7$	$75,6 \pm 6,7$	$66,4 \pm 4,2$
$\hat{Y} \pm$ Sm (LH 3,2 μg).	$55,0 \pm 5,9$	$37,5 \pm 1,3$	$36,5 \pm 5,1$	$58,8 \pm 4,0$	$38,8 \pm 2,7$

$\hat{Y} \pm$ Sm = acide ascorbique ovarien en microgrammes, ajusté par covariance au poids de l'ovaire $\pm$ l'erreur-type de la moyenne.

2. Les quatre essais du groupe B sont concordants : au moment même où leurs ovaires sont le plus sensibles à LH, les rattes préparées selon Parlow ont des hypophyses remarquablement pauvres en LH, dont elles contiennent un peu moins de 2 μg.

3. Les groupes C et D montrent que, chez les rattes préparées selon Parlow, une nouvelle injection de HCG, 24 h (groupe C) ou 4 h (groupe D) avant l'autopsie, ne modifie pas significativement le contenu LH de l'hypophyse.

4. La progestérone se montre incapable d'augmenter le taux hypophysaire de LH chez les rattes du groupe E, ayant reçu le traitement de Parlow.

5. Le groupe F montre que la seule injection de PMS, 10 jours avant l'autopsie n'abaisse pas le contenu LH de l'hypophyse.

6. Mais des rattes ayant reçu pour *tout traitement* 25 U. I. de HCG, 24 h avant l'autopsie voient, semble-t-il, s'effondrer leur LH hypophysaire (groupe G).

Discussion. — Il est clair que, probablement du fait de HCG (comparaison des groupes B, F, G), les animaux préparés selon Parlow ont une hypophyse très pauvre en LH. Le taux de 2 μg est parmi les plus bas jamais signalés, comparable seulement à celui de rattes mises en diœstrus permanent par des lésions hypothalamiques (3,3 μg) [12] ou par injection d'œstrogène durant le premier mois de la vie (moins de 2,2 μg) [9].

Mc Cann, le seul auteur qui semble avoir étudié le contenu LH de l'hypophyse après un traitement selon Parlow, le dit très faible, sans préciser. Dans l'article même où, grâce à la chute ovarienne de l'acide ascorbique chez ce type d'animal, Mc Cann démontre l'activité LRF d'extraits hypothalamiques, il note que la faible teneur de l'hypophyse en LH peut

rendre de tels animaux impropres au dosage du LRF ([5]). D'ailleurs, depuis 1961, il use d'un autre moyen pour caractériser LRF.

Pour obtenir l'ovulation chez des rattes en œstrus permanent, il faut injecter 1 ou 2 μg de LH; de même, l'hypophyse de la ratte cyclique perd, au moment de l'ovulation, 2 μg ou davantage de LH ([13]). Transposée aux rattes de Parlow, la décharge de quantités physiologiques de LH aboutirait à une vidange complète de leur hypophyse. Or, il est possible que leurs 2 μg constituent un fonds non mobilisable. En effet, HCG qui, dans l'expérience G, abaisse de 8 μg le contenu LH d'animaux témoins, est sans effet sur les rattes de Parlow (expériences C et D). Il est peu probable que cela tienne à ce que, chez la Ratte de Parlow soumise à une action LRF, le stock de LH se reconstitue au cours même de la décharge, car une telle reconstitution du stock après l'ovulation chez la Ratte normale demande bien plus de 24 h ([13]).

Guillemin ([14]) estime que la décharge d'hormone antéhypophysaire porte sur 1 à 0,1 % du stock, ce qui chez des rattes de Parlow, représenterait 0,02 à 0,002 μg de LH, quantités non mesurables. Nous n'affirmons pas que des doses de 0,1 à 0,3 μg, qui sont décelables, ne puissent être libérées de l'hypophyse des rattes de Parlow par un LRF, puisque nous n'en avons pas injecté. Mais il nous semble nécessaire de constater d'abord la disparition de ces quantités dans l'hypophyse, soumise à l'action d'un LRF, avant d'attribuer à une décharge endogène de LH l'effet secondaire, gonadotrope de la chute de l'acide ascorbique ovarien. Même la mesure directe de la chute de LH hypophysaire requiert une interprétation prudente, car HCG, substance gonadotrope, vide rapidement l'hypophyse de son LH. Nous nous proposons d'aborder les problèmes posés par le mode d'action de HCG et, éventuellement, de la substance étudiée dans la Note dont l'un de nous était cosignataire ([6]).

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) Avec l'aide de M. G. Vassent pour le traitement statistique.

(2) A. F. Parlow, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

(3) A. F. Parlow, in *Human Pituitary Gonadotropins*, Thomas, Springfield, 1961, p. 300.

(4) J. Pelletier, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences, Paris, 1963.

(5) S. M. Mc Cann, S. Taleisnik et H. M. Friedman, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 104, 1960, p. 432.

(6) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et P. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

(7) R. Guillemin, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 504.

(8) D. C. Johnson, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 832.

(9) Y. Arai, *Proc. Japan. Acad.*, 39, 1963, p. 605.

(10) J. Pelletier, Communication personnelle.

(11) E. Sakiz et R. Guillemin, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 804.

(12) S. Taleisnik et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 263.

(13) N. B. Schwartz et D. Bartosik, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 756.

(14) R. Guillemin, *J. Physiol.*, 55, 1963, p. 7.

(Laboratoire d'Endocrinologie du Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Recherches histophysiologiques sur le contrôle hormonal de l'ovogenèse chez* Gryllus domesticus *L.* Note (*) de M. **Jacques Huignard**, transmise par M. Étienne Wolff.

Des recherches histophysiologiques faites sur des femelles normales et sur des femelles soumises à des conditions expérimentales particulières qui perturbent les phénomènes de vitellogenèse, montrent l'existence d'un lien entre ces phénomènes et l'activité des *corpora allata* et des cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien.

On a montré que les phénomènes de vitellogenèse nécessitent chez un certain nombre d'Insectes, la présence de facteurs hormonaux sécrétés par le cerveau et les glandes endocrines rétrocérébrales et l'on a suggéré de plus que le ganglion sous-œsophagien pourrait avoir également un certain rôle dans le contrôle de la reproduction puisque la castration fait apparaître chez une Blatte des modifications au niveau de certaines de ses cellules neurosécrétrices [Scharrer (1)] et que, chez le même Insecte, l'activation expérimentale des *corpora allata* ne peut se réaliser si les connections nerveuses de ces organes avec le ganglion sous-œsophagien sont interrompues [Engelmann (2)].

Le but des recherches histophysiologiques qui vont être rapportées ici, était de mettre en évidence chez *Gryllus domesticus* (Orthoptère, Gryllidæ) l'existence de variations d'activité de ces différents organes liées au fonctionnement génital femelle. J'ai pratiqué pour cela des colorations à la fuchsine paraldéhyde de Gabe et à l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori sur du matériel fixé au Helly. Elles m'ont permis de suivre l'état de la neurosécrétion et les modifications volumétriques des *corpora allata* qui sont un bon indice du degré d'activité de ces organes.

Gryllus domesticus est un Insecte qui, hormis les premiers jours de la vie imaginale, pond ensuite, quotidiennement ou presque, une quantité d'œufs importante mais assez variable. Ses ovaires sont formés d'un grand nombre d'ovarioles où la croissance des ovocytes se déroule sans interruption mais comporte, semble-t-il, deux phases qu'on peut bien observer chez les jeunes imagos. A une première phase d'accroissement lent fait suite une phase rapide de grand accroissement.

Évolution des organes endocrines et neuroendocrines au cours de la vie imaginale femelle. — Il est assez difficile d'évaluer, chez les Grillons, l'intensité de la neurosécrétion au niveau de la *pars intercerebralis* car les cellules neurosécrétrices sont petites et fort nombreuses. Cependant l'examen d'animaux d'âges variés ne révèle pas de changements appréciables d'aspect des cellules neurosécrétrices au cours de la vie imaginale et il en va de même pour les quelques cellules neurosécrétrices protocérébrales latérales dont la colorabilité est toujours plus faible.

Les *corpora cardiaca*, par contre, montrent des modifications intéressantes. Les flaques fuchsinophiles, assez rares chez la femelle qui vient de muer, deviennent très abondantes quelques jours après la mue imaginale, au moment où la maturation des œufs n'a pas encore débuté. Lorsque commence la vitellogenèse, leur quantité a nettement diminué et se maintient de façon constante pendant le reste de la vie.

Ceci montre que, malgré l'absence de variations nettes au niveau du cerveau, il se produit des modifications dans la libération des produits de sécrétion de celui-ci et qu'il y a, peu avant le début de la maturation des ovocytes, une décharge assez forte qui se continue sans doute, par la suite, sur un rythme plus faible.

Le ganglion sous-œsophagien est relié aux *corpora allata* et aux *corpora cardiaca* par un mince filet nerveux qui s'élargit, peu après son émergence du ganglion sous-œsophagien, en une formation d'une structure semblable à celle de la partie nerveuse des *corpora cardiaca*. Ce ganglion contient deux paires de cellules neurosécrétrices fuchsinophiles. Remplies de sécrétion chez les femelles immatures, ces cellules sont vides de tout produit de sécrétion chez les femelles en activité sexuelle, ce qui suggère que leur activité pourrait être en rapport avec le cycle génital.

L'évaluation du volume des *corpora allata* a été faite sur une vingtaine d'animaux de différents âges en dessinant les sections successives de ces organes, mesurant leur surface et la multipliant par l'épaisseur des coupes. J'ai étudié également pour chaque individu le nombre de noyaux présents dans une unité de surface donnée ce qui renseigne sur les modifications de volume du cytoplasme. Ni le volume des *corpora allata*, ni la densité des noyaux ne semblent varier au cours de la vie imaginale, ce qui s'explique probablement par le caractère continu de la vitellogenèse.

Si donc l'examen des femelles adultes semble montrer un lien entre l'activité des *corpora cardiaca* et du ganglion sous-œsophagien et le cycle génital, il n'apporte aucun renseignement en ce qui concerne les *corpora allata*. Nous avons essayé, afin de résoudre cette question et de confirmer les données relatives aux *corpora cardiaca* et au ganglion sous-œsophagien, de soumettre les animaux à des conditions anormales, d'une part en provoquant une inhibition de la vitellogenèse par la privation de nourriture et également par la suppression d'un substrat permettant la ponte, d'autre part en les castrant.

Évolution des organes endocrines et neuroendocrines chez des femelles privées de nourriture. — Si des Grillons élevés isolément sont privés de nourriture, on observe au bout d'une dizaine de jours un arrêt de la vitellogenèse s'accompagnant de la nécrose des œufs déjà mûrs. Aucune modification ne survient au niveau de la *pars intercerebralis* et *des corpora cardiaca*, mais les cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien réapparaissent sous la phase de stockage qui caractérisait les femelles immatures et les *corpora allata* montrent une réduction considérable de leur volume

qui s'accompagne d'une augmentation nette de la densité des noyaux. Si l'on redonne de la nourriture aux animaux il se produit très rapidement une reprise de la vitellogenèse et l'on observe simultanément une augmentation de la taille des *corpora allata* qui redevient normale.

Évolution des organes endocrines et neuroendocrines chez des femelles privées de pondoir. — Lorsque des femelles sont élevées dans des conditions où elles ne peuvent trouver un substrat qui leur permette la ponte, celle-ci n'a pas lieu mais la vitellogenèse continue à se faire pendant environ 15 jours durant lesquels on n'observe aucune modification au niveau des formations endocrines et neuroendocrines.

Ensuite les œufs mûrs qui gonflent l'abdomen commencent à dégénérer et à se résorber tandis que la vitellogenèse s'arrête. Le volume des *corpora allata* des quelques animaux examinés est demeuré normal, mais les cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien ont repris l'aspect qu'elles avaient dans le cas précédent d'arrêt de la vitellogenèse par inanition.

Évolution des organes endocrines et neuroendocrines chez des femelles castrées. — L'examen, 10 à 15 jours après l'opération, de femelles castrées au stade pré-imaginal, montre des modifications intéressantes au niveau des *corpora allata* dont le volume s'est fortement accru en même temps que la densité des noyaux a diminué par suite d'une augmentation du volume du cytoplasme. Il n'y a, par contre, aucun changement notable de la neurosécrétion.

Conclusion. — Bien que les recherches exposées ici ne soient que des recherches préliminaires, un certain nombre de faits peuvent être dégagés.

Les *corpora allata* ne révèlent pas de modifications d'activité au cours de la vie imaginale femelle mais leur rôle dans le contrôle de la reproduction est mis en évidence lorsqu'on envisage le cas des femelles en inanition. L'arrêt du développement des ovocytes s'accompagne, comme cela a été observé par Johansson chez un Hétéroptère ([3]) d'une nette diminution du volume de la glande. L'augmentation de volume survenant chez les animaux castrés fait penser que c'est la présence d'œufs mûrs dans l'abdomen qui freine dans une certaine mesure le fonctionnement des *corpora allata*.

Contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir, ni le cerveau, ni les *corpora cardiaca*, ne présentent dans les différents cas envisagés, de changements visibles de leur activité, à l'exception toutefois d'une phase de stockage important précédant le début de la vitellogenèse. On peut en déduire que le facteur cérébral a un rôle plutôt métabolique que gonadotrope comme le suggère E. Thomsen à l'issue de ses expériences sur *Calliphora* ([4]) et que le contrôle exercé par le cerveau sur les *corpora allata* est de nature nerveuse et non neurosécrétrice, hypothèse formulée par Engelmann dans ses travaux sur le contrôle de la reproduction chez une Blatte ovo-vivipare ([2]).

En ce qui concerne le ganglion sous-œsophagien les résultats sont nets et concordants. L'activité de deux paires de cellules neurosécrétrices

présentes dans cet organe semble strictement liée au fonctionnement ovarien. On observe une phase de stockage de la neurosécrétion dans tous les cas où la vitellogenèse n'a pas lieu (femelles immatures, femelles en inanition, femelles privées de pondoir) tandis qu'à l'état d'activité ovarienne continue qui caractérise la femelle mature, correspond un état de vacuité du cytoplasme en produits fuchsinophiles pouvant être interprété comme une phase de sécrétion accompagnée de décharge immédiate.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) *Trans. New-York Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 520-525.
(2) *J. Ins. Phys.*, 1, 1957, p. 257-278.
(3) *Nytt Mag. Zool.*, 7, 1958, p. 1-132.
(4) *J. exp. Biol.*, 29, 1952, p. 137-172.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur le contrôle endocrine de l'ovogenèse chez* Gryllus domesticus (*L.*) (Orthoptère). Note (*) de M. **Alain Thomas**, transmise par M. Étienne Wolff.

Des implantations de glandes prothoraciques faites sur des femelles adultes ont inhibé partiellement l'ovogenèse. La mue peut se produire chez un imago produisant des œufs. Après implantation de ganglions sous-œsophagiens, la fécondité des femelles est très supérieure à celle des témoins : la ponte débute plus tôt, elle est plus intense. Le ganglion sous-œsophagien aurait donc une action stimulante sur l'ovogenèse.

Chez les Insectes, les *corpora allata* et la *pars intercerabralis* ont un rôle certain dans le contrôle endocrine de l'ovogenèse, mais il est possible que d'autres organes participent également à ce contrôle. Engelmann et Lüscher ([1]) ont montré que chez la Blatte, *Leucophaea maderae*, la glande prothoracique, implantée à des adultes, inhibe le fonctionnement ovarien. Par ailleurs, Scharrer ([2]) constate que certaines cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien prennent un aspect particulier chez les animaux castrés. Huignard [([3]), ([4])] observe les cellules neurosécrétrices de ce même ganglion, chez le Grillon domestique. Il note qu'elles sont vides de produits de sécrétion chez les femelles en activité sexuelle, alors qu'elles stockent ceux-ci chez les femelles immatures et chez celles dont la maturation des œufs est stoppée en raison de l'inanition ou de l'absence de pondoir.

Les expériences décrites ici ont pour objet de déterminer, par la méthode des greffes, le rôle de la glande prothoracique et du ganglion sous-œsophagien sur l'activité ovarienne du Grillon.

Les animaux sont élevés par couples à 26°C. Les pontes de chaque femelle sont surveillées quotidiennement, ce qui permet de connaître l'âge auquel elles débutent et leur intensité journalière.

Les femelles pondent normalement, assez irrégulièrement, pendant une période prolongée [Chauvin ([5])]. Dans une première série d'expériences les animaux ont été élevés dans une étuve fortement éclairée; ils ont commencé à pondre en moyenne le 11e jour après la mue imaginale et le nombre moyen d'œufs quotidiennement déposés par femelle lors des cinq premiers jours de ponte a été de 32. Dans une autre série d'expériences les animaux ont été soumis à l'alternance normale des jours et des nuits, l'éclairement étant beaucoup plus faible que précédemment. Dans ces conditions, les femelles commencent à pondre en moyenne le 13e jour après la mue imaginale; elles ne déposent plus, en moyenne, que 18 œufs par jour. Ce décalage laisse supposer que le développement des ovocytes est influencé par les conditions d'éclairement. On verra plus loin que le même décalage s'observe chez les animaux opérés, et chez les animaux traumatisés utilisés comme témoins. On note, par ailleurs, chez ces derniers,

une légère stimulation de la vitellogenèse. La ponte débute après 9 jours et demi en éclairage intense, et le 14e jour en éclairage faible; la moyenne journalière, inconnue dans le premier cas, est de 21 œufs dans le second.

1. INFLUENCE DE L'HORMONE DE MUE SUR L'OVOGENÈSE. — La glande prothoracique, source de l'hormone de mue, est peu visible sur le vivant en raison de sa transparence et de son aspect diffus. Son prélèvement total étant difficile, j'ai implanté plusieurs fragments de cette glande à sept femelles venant d'effectuer la mue imaginale depuis quelques heures. D'autres femelles recevant dans les mêmes conditions un fragment de muscle servent de témoins. Les deux lots sont éclairés artificiellement.

Parmi les femelles implantées, deux sont mortes 13 et 16 jours après la mue imaginale sans avoir pondu; leurs ovaires étant à peine plus développés que lors de cette mue. Chez les cinq autres femelles, la première ponte survient, en moyenne 9 jours après l'opération, valeur proche de celle qui caractérise les témoins, mais la quantité d'œufs pondus est faible puisque la ponte journalière moyenne est de 20 œufs. Les ovaires étaient dans l'ensemble très peu développés et les animaux sont morts 9 à 18 jours après l'opération. Cette mortalité précoce n'est probablement pas due au choc opératoire puisque les témoins ont tous survécu; elle serait plutôt due au déséquilibre entraîné par la présence de l'hormone de mue dans un organisme adulte.

L'implantation de la glande de mue a donc perturbé très gravement la physiologie de l'adulte, inhibant partiellement l'ovogenèse et entraînant la mort. Ce résultat est semblable à celui obtenu par Engelmann et Lüscher (1) sur la Blatte.

Signalons que l'une des femelles implantée était prête à faire une mue surnuméraire quand elle est morte, le 16e jour après la mue imaginale. Elle avait pondu 46 œufs en moyenne les 7e, 8e, 9e et 10e jours, et seulement 7 œufs lors des 5 jours suivants. Ses ovaires, atypiques, ne contenaient que quatre ovocytes mûrs. La réalisation de cette mue surnuméraire prouve que les implantats étaient bien actifs et qu'on peut, selon toute vraisemblance, attribuer à l'hormone de mue, l'inhibition partielle de l'ovogenèse.

2. INFLUENCE DU GANGLION SOUS-ŒSOPHAGIEN. — L'implantation de deux ganglions sous-œsophagiens de femelles en activité sexuelle à des femelles venant de subir la mue imaginale depuis quelques heures a été effectuée. Deux séries d'expériences sont réalisées, dans des conditions d'éclairement différentes. La première porte sur 10 femelles, éclairées artificiellement, la seconde porte sur 18 femelles soumises à l'alterance normale des jours et des nuits. Bien qu'on observe, comme nous l'avons déjà signalé, un certain décalage entre les résultats des deux séries, il apparaît clairement que les femelles implantées sont dans les deux cas stimulées par rapport aux témoins : la première ponte est plus précoce, l'intensité plus forte et la longévité elle-même semble accrue.

a. La première ponte est plus précoce chez les animaux implantés. — Dans la première expérience, neuf femelles implantées sur dix ont commencé à pondre avant le 8e jour qui suit la mue imaginale tandis que, à ce moment, quatre témoins seulement sur dix avaient commencé (*fig.* 1, *à gauche*).

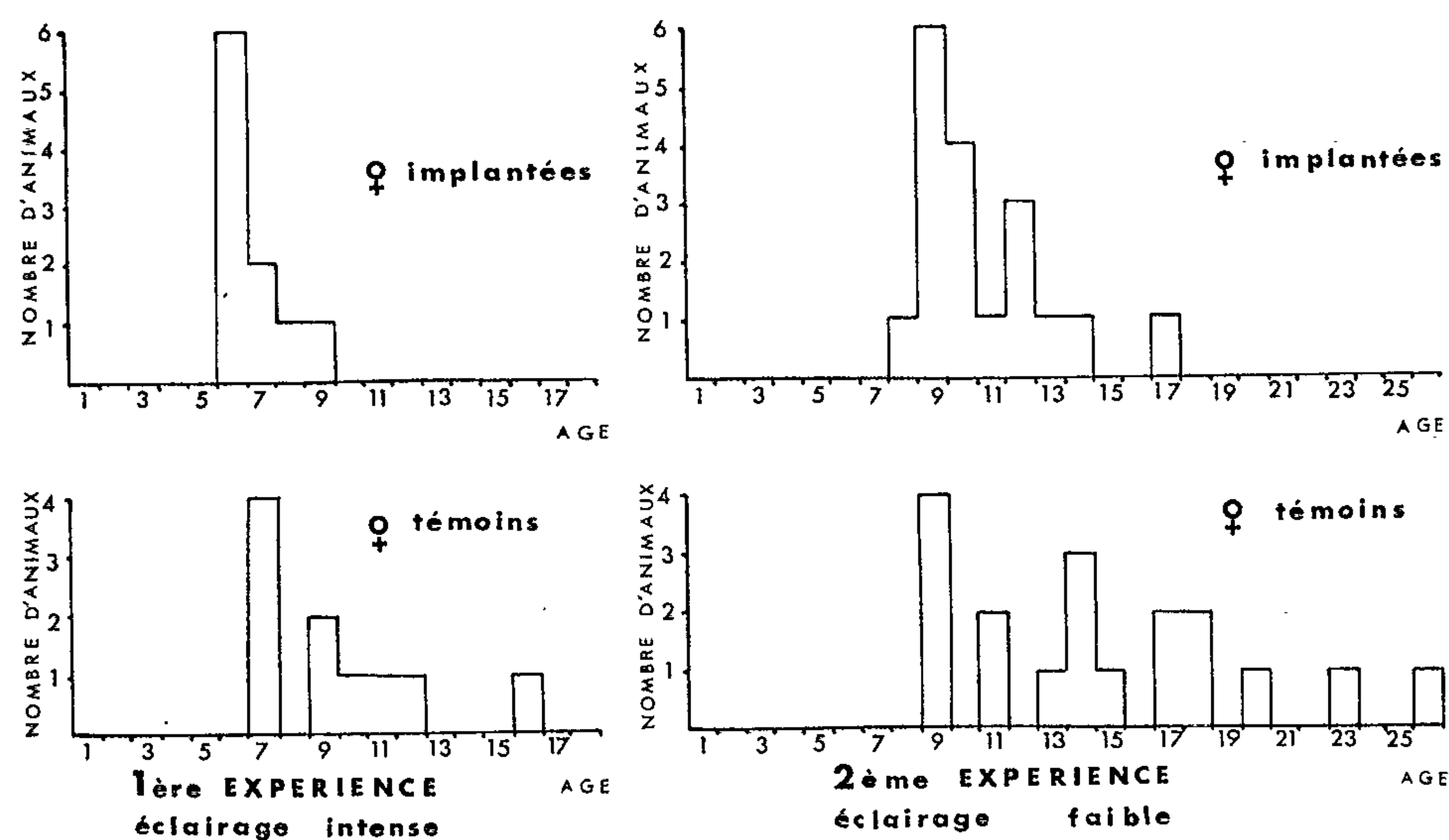


Fig. 1. — Histogrammes mettant en évidence l'âge auquel débute la ponte chez des femelles témoins et chez des femelles ayant reçu l'implantation de deux ganglions sous-œsophagiens.

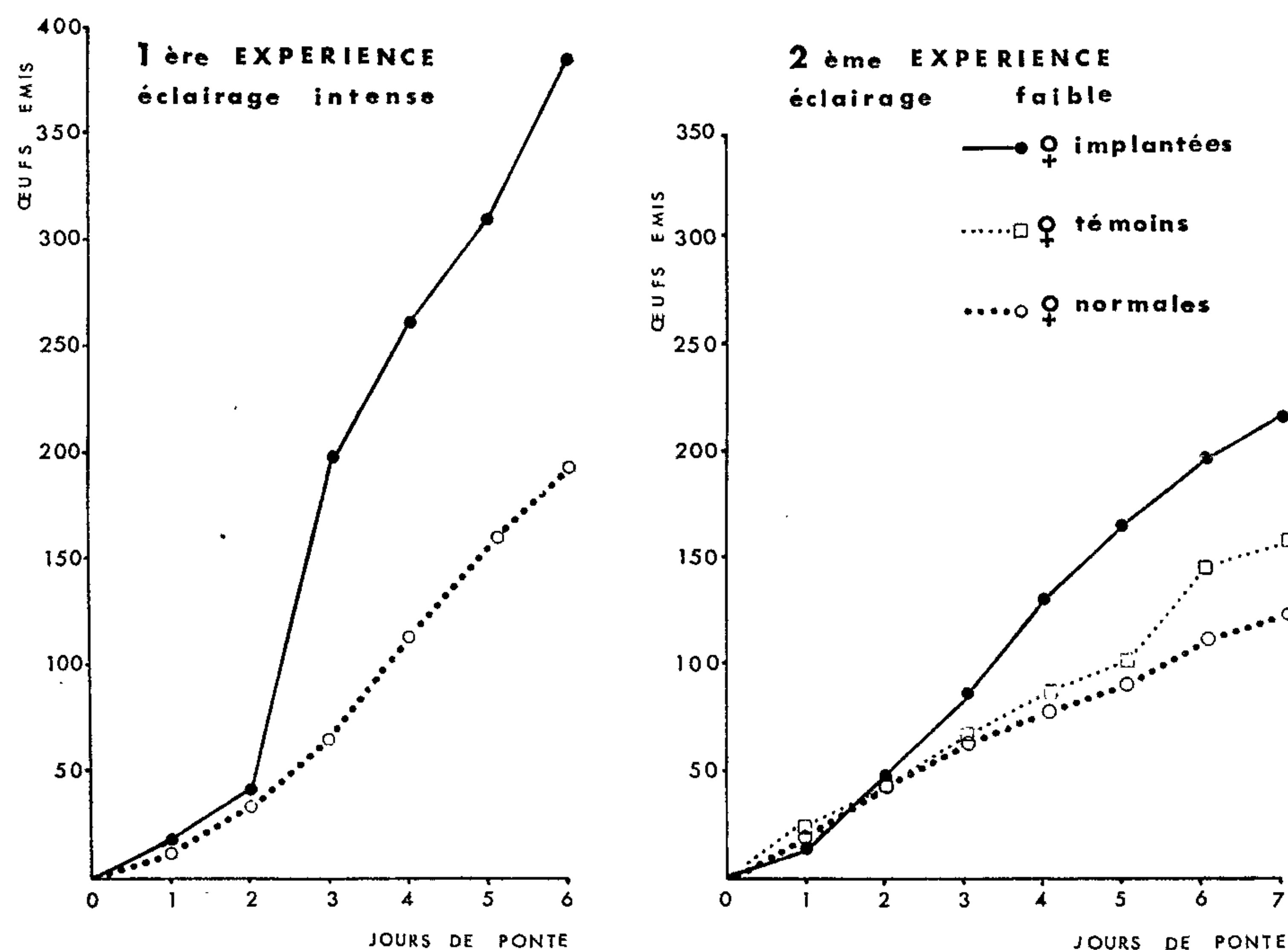


Fig. 2. — Intensités comparées de la ponte chez les femelles normales, les femelles témoins traumatisées et chez les femelles ayant reçu l'implantation de deux ganglions sous-œsophagiens.

La différence entre les moyennes, respectivement 6,7 et 9,5, est statistiquement significative ($P < 0,02$).

La seconde expérience fournit des résultats tout à fait comparables (*fig.* 1, *à droite*) ; la différence entre les moyennes (10,7 et 14,8) est même plus significative ($P < 0,01$). Précisons que 14 femelles implantées sur 18 ont commencé à pondre entre le 9e et le 12e jour, tandis que 6 témoins seulement sur 18 pondaient dans le même temps. D'autre part, on remarque que les opérés sont beaucoup plus homogènes.

b. Les animaux implantés pondent davantage. — Les témoins de la première expérience n'ayant pas été suivis au-delà de la première ponte, nous nous bornerons dans ce cas à comparer les femelles implantées aux femelles normales. La ponte moyenne des femelles opérées, établie sur les cinq premiers jours de ponte, est de 62 œufs par jour, soit le double de celle des femelles normales (32) (*fig.* 2).

La seconde expérience fait apparaître un phénomène du même ordre : 33 œufs pour 21 aux témoins et 18 aux femelles normales en moyenne par jour (*fig.* 2). Cette différence est considérable et il faut noter qu'elle reste aussi nette si l'on compare les animaux à l'issue des 10 premiers jours de ponte. Ainsi les 18 femelles implantées ont pondu 2 949 œufs en 5 jours et 2 307 les 5 suivants. Les 18 témoins ont pondu 1875 œufs en 5 jours et 1866 les 5 suivants. La ponte totale des opérés après ces 10 jours atteint 143 % de celle des témoins.

Conclusions. — Ces premières expériences semblent montrer que la glande prothoracique peut inhiber partiellement l'ovogenèse et que le ganglion sous-œsophagien, au contraire, a une action stimulante.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) F. Engelmann et M. Lüscher, *Naturw.*, 44, n° 16, 1957, p. 455.
(2) B. Scharrer, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 520.
(3) J. Huignard, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(4) J. Huignard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1557.
(5) R. Chauvin, *J. Ins. physiol.*, 2, 1957, p. 235.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Recherches histophysiologiques sur la neurosécrétion dans la chaîne nerveuse ventrale du Criquet migrateur,* Locusta migratoria. Note (*) de Mlle **Ginette Fréon**, transmise par M. Étienne Wolff.

Les ganglions de la chaîne nerveuse contiennent des cellules neurosécrétrices de types divers dont l'emplacement est constant quels que soient l'âge et le sexe de l'animal considéré. L'étude du ganglion sous-œsophagien permet de mettre en évidence de nettes modifications histologiques dans deux cellules ventrales au cours du cycle génital.

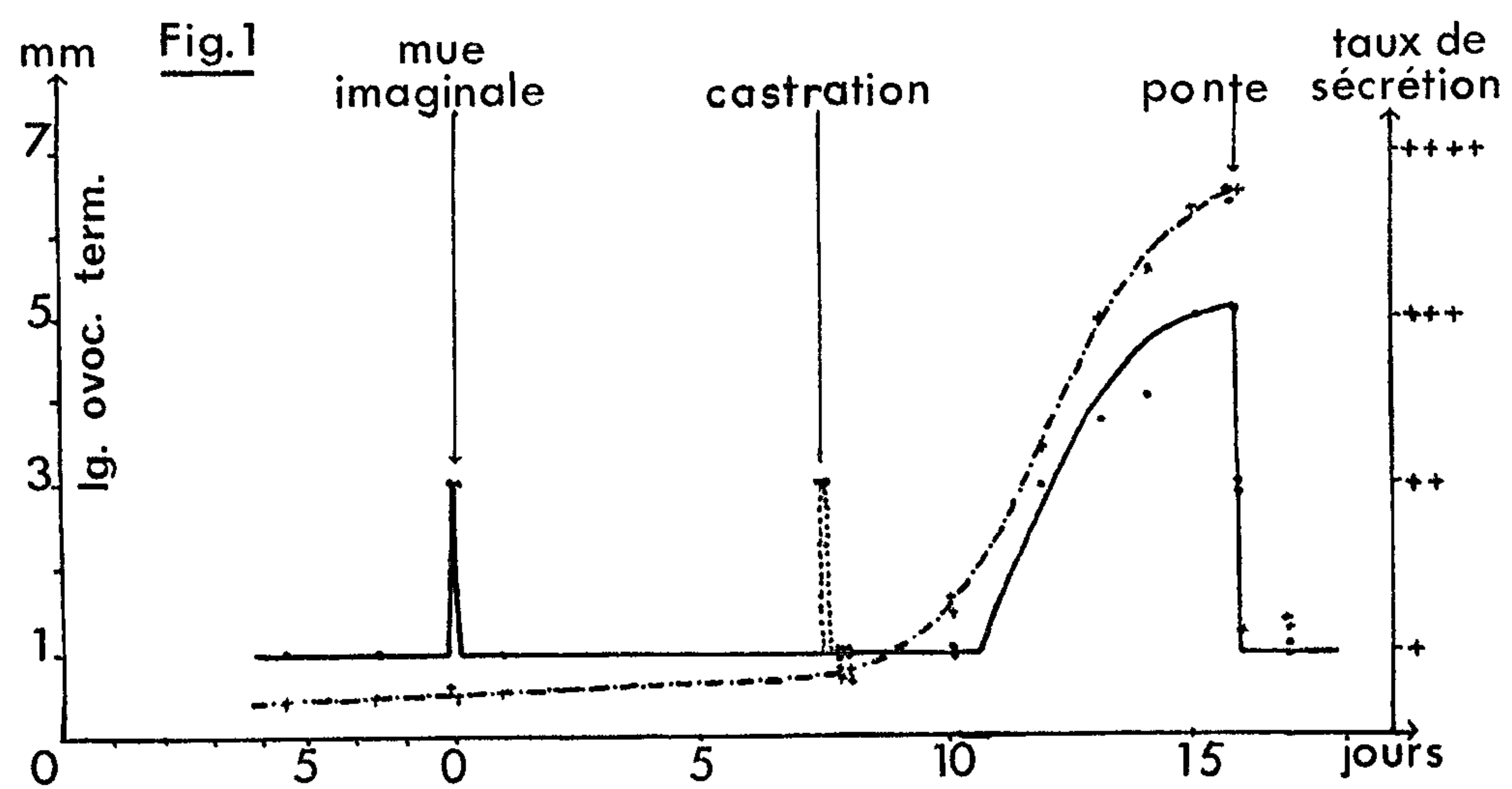
Divers auteurs ont montré l'existence de cellules neurosécrétrices dans les ganglions ventraux de quelques Insectes, mais jusqu'à présent le rôle endocrine de ces ganglions est peu connu. Cependant, Scharrer (1) note, consécutivement à la castration, des modifications cytophysiologiques importantes de cellules neurosécrétrices du ganglion sous-œsophagien chez *Leucophaea maderae;* Engelmann (2) constate que le ganglion sous-œsophagien joue un certain rôle dans le contrôle de l'ovogenèse dans la même espèce. Chez *Gryllus domesticus*, une implantation de ganglion sous-œsophagien entraîne une stimulation de l'ovogenèse [Thomas (3), (4)]; de plus, un arrêt de développement des ovocytes, une rétention de ceux-ci dans les voies génitales, la castration, s'accompagnent de variations nettes du taux de sécrétion dans les cellules neurosécrétrices sous-œsophagiennes [Huignard (5), (6)]. La question se pose de savoir si l'on peut faire des observations similaires chez *Locusta migratoria* au niveau du ganglion sous-œsophagien et également au niveau des autres ganglions de la chaîne nerveuse.

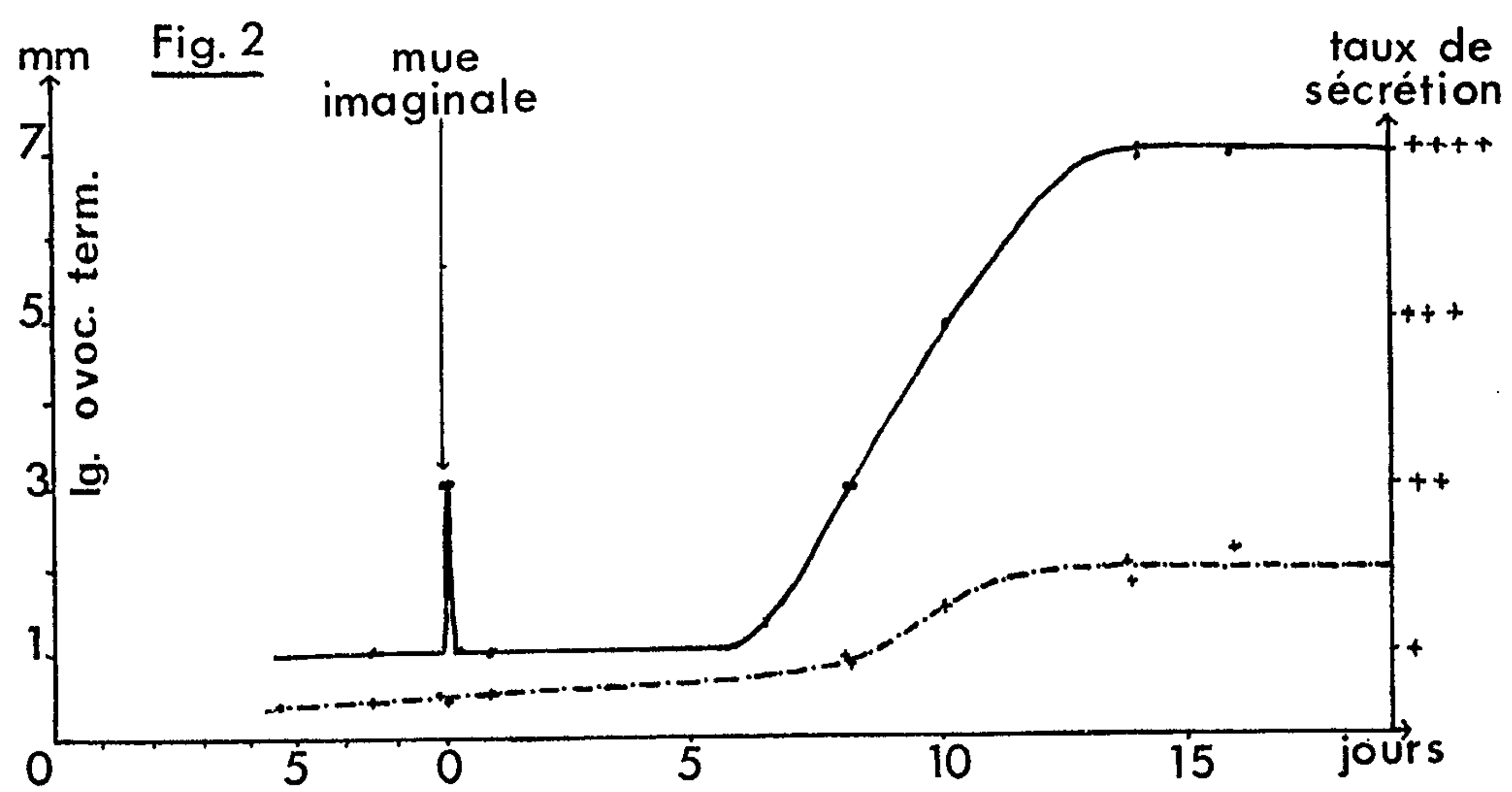
Les cellules neurosécrétrices des ganglions de la chaîne nerveuse ventrale. — L'examen histologique a été réalisé à partir d'individus mâles et femelles adultes et de larves du stade précédant la mue imaginale. Pour différencier les éléments neurosécréteurs, les caractères retenus sont les suivants : les affinités tinctoriales, la répartition de la neurosécrétion dans le péricaryon et les variations de taille des cellules et de leur noyau. Tous les ganglions prélevés par dissection ont été fixés au zenker-formol, inclus dans la gélose et la paraffine et colorés, soit à l'azan, soit à la fuchsine paraldéhyde, soit à l'hématoxyline-phloxine de Gomori.

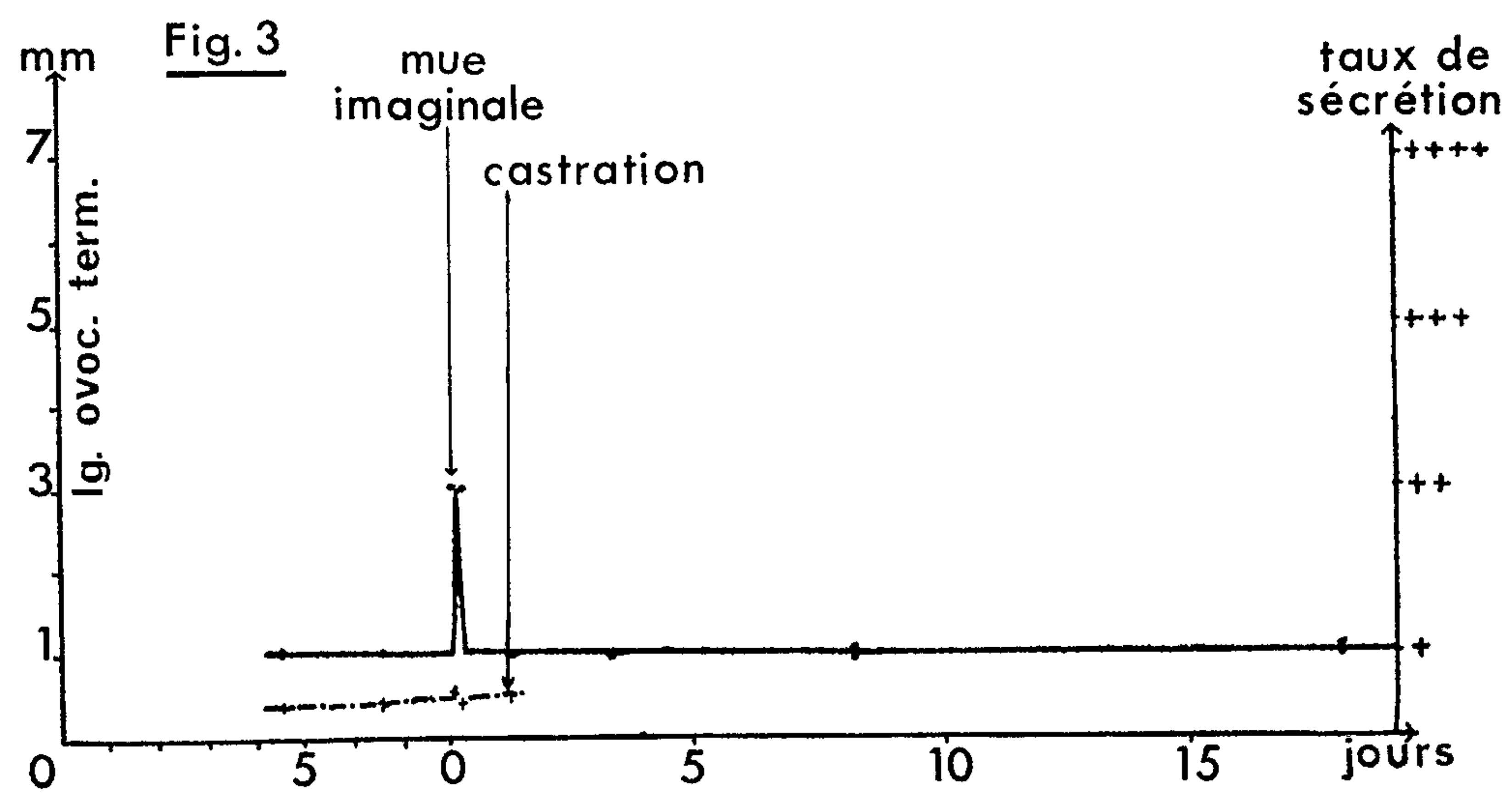
Le ganglion sous-œsophagien présente trois groupes distincts, médians et ventraux de cellules neurosécrétrices :

— 2 à 5 cellules de 30 à 35 μ de diamètre ne se colorant qu'à l'azan, constituent le groupe antérieur;

— un amas central comporte 20 à 30 cellules identiques aux précédentes très groupées et à sa face ventrale 2 cellules de 45 μ de diamètre dont le noyau mesure 20 μ de diamètre; ces deux cellules, se colorent à la fois


mm
Fig. 1
mue imaginale
castration
ponte
taux de sécrétion
lg. ovoc. term.
7
5
3
1
0
5
0
5
10
15
jours
++++
+++
++
+


mm
Fig. 2
mue imaginale
taux de sécrétion
lg. ovoc. term.
7
5
3
1
0
5
0
5
10
15
jours
++++
+++
++
+


mm
Fig. 3
mue imaginale
castration
taux de sécrétion
lg. ovoc. term.
7
5
3
1
0
5
0
5
10
15
jours
++++
+++
++
+

par l'azan, par la fuchsine-paraldéhyde et par l'hématoxyline-chromique;
— dans la région postérieure se tiennent 2 à 3 cellules de 45 μ de diamètre et 2 cellules de 25 μ de diamètre qui ne se colorent qu'à l'azan.

Les trois ganglions thoraciques présentent la même structure. Les cellules neurosécrétrices forment deux amas latéraux et postérieurs au départ des nerfs segmentaires; chaque groupe compte de 5 à 15 cellules de 20 μ de diamètre qui prennent à l'azan une teinte violacée. Au niveau de la masse ganglionnaire composée du ganglion métathoracique et des trois premiers ganglions abdominaux, on peut observer antérieurement les deux amas de cellules du ganglion métathoracique et postérieurement les structures légèrement condensées des trois premiers ganglions abdominaux qui lui sont soudés.

Chaque ganglion abdominal comporte de chaque côté 2 cellules de 35 μ de diamètre, qui se colorent par l'azan, par la fuchsine-paraldéhyde et qui au Gomori peuvent retenir l'hématoxyline, la phloxine ou les deux à la fois. Ces cellules sont situées postérieurement au départ des nerfs latéraux. De plus, quelques cellules de 15 μ de diamètre ne se colorant qu'à l'azan sont éparses parmi les neurones de la région antérieure et de la région postérieure du ganglion.

Le système neurosécréteur du 8e ganglion abdominal est légèrement différent : seules les cellules dispersées existent accompagnées d'une dizaine de cellules de 25 μ de diamètre identiques aux deux cellules postérieures du ganglion sous-œsophagien.

Notons la grande complexité anatomique du ganglion sous-œsophagien, l'homogénéité de structure de l'ensemble des ganglions thoraciques d'une part, et de la chaîne abdominale d'autre part, le dernier ganglion abdominal montrant seul une structure originale.

Variations du taux de sécrétion en fonction du cycle génital. — Les observations ont été faites tout d'abord chez des femelles élevées dans des conditions normales, en présence de mâles mûrs, puis chez des femelles élevées en l'absence de mâles, cet état de fait perturbant la croissance des ovocytes, enfin chez des femelles castrées.

Parmi toutes les cellules neurosécrétrices observées, seules les deux cellules fuchsinophiles sous-œsophagiennes présentent des variations très

LÉGENDES DES FIGURES.

Évolution de la neurosécrétion
dans les deux cellules fuchsinophiles du ganglion sous-œsophagien
en relation avec le développement des ovocytes.

—·—·— croissance de l'ovocyte terminal;
———— variations du taux de neurosécrétion.

Fig. 1 : Chez les femelles en élevage normal.
Fig. 2 : Chez les femelles élevées en absence de mâles.
Fig. 3 : Chez les femelles castrées.

visibles d'intensité de leur sécrétion. On peut définir quatre états différents de ces cellules : la cellule à l'état 1 montre un cytoplasme vide (+), l'état 2 (+ +) présente peu de sécrétion, l'état 3 (+ + + correspond) à un taux moyen de sécrétion et l'état 4 (+ + + +) au taux maximal de sécrétion observé. Les graphiques utilisant ces références donnent une idée des variations.

— Chez les femelles en activité sexuelle normale, le développement des ovocytes s'effectue comme suit : la croissance ovocytaire est lente pendant la première semaine de la vie imaginale; vers le 10e jour, si la copulation a eu lieu, commence une phase de croissance rapide qui fait passer l'ovocyte de 1,5 mm à 7-8 mm de longueur; la ponte intervient vers le 16e jour [L. Joly (7)].

Pendant la phase de croissance lente des ovocytes, les cellules contiennent peu de sécrétion; le taux de sécrétion s'élève temporairement au moment de la mue imaginale et pendant la copulation. Durant la période de grand accroissement de l'ovocyte, le taux de sécrétion augmente progressivement dans les cellules atteignant un maximum avant la ponte. La ponte s'accompagne d'une diminution de la quantité de sécrétion dans les cellules qui sont vides 24 h après celle-ci.

— Une quinzaine de femelles ont été groupées entre elles, en absence de mâles mûrs; pour toutes les femelles disséquées, la croissance des ovocytes est stoppée quand ceux-ci atteignent une taille de 1,5 mm à 2 mm; la ponte n'a pas lieu. Corrélativement on observe une accumulation très importante et précoce de sécrétion dans les cellules, le taux de sécrétion atteint ici étant plus élevé que chez les femelles normales juste avant la ponte.

— Les cellules observées 8 et 15 jours après la mue imaginale ne présentent jamais de sécrétion, chez les femelles castrées.

L. Joly a montré que chez *Locusta migratoria*, les *corpora allata* contrôlent directement la vitellogenèse. D'après Highnam (8), les cellules neurosécrétrices protocérébrales présentent des variations du taux de neurosécrétion pendant la vitellogenèse chez *Schistocerca gregaria*.

Les observations rapportées ici suggèrent l'existence d'une relation entre le cycle génital et la neurosécrétion au niveau du ganglion sous-œsophagien.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) B. Scharrer, *Trans. New York Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 520-525.
(2) F. Engelmann, *J. Ins. Phys.*, 1, 1957, p. 257-278.
(3) A. Thomas, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(4) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1561.
(5) J. Huignard, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(6) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1557.
(7) L. Joly, *Thèse Fac. Sc. Strasbourg*, 1960, 103 pages.
(8) Highnam, *Quart. J. micr. Sc.*, 103, 1962, p. 57-72.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Étroite dépendance des loci contrôlant le polymorphisme des caséines α_s et β.* Note (*) de MM. **François Grosclaude**, **Jean Garnier**, **Bruno Ribadeau-Dumas** et **René Jeunet**, transmise par M. Étienne Wolff.

Les types de caséines α_s et β existant dans les races bovines françaises sont déterminés par électrophorèse en gel de polyacrylamide, selon la technique d'Aschaffenburg [1]. L'analyse des ségrégations observées dans la descendance de quatre taureaux hétérozygotes aux loci α_s-Cn et β-Cn montre que ces deux loci sont situés sur le même chromosome, à moins de 3,8 unités de recombinaison.

Des travaux récents, utilisant les techniques d'électrophorèse, ont révélé un polymorphisme héréditaire de plusieurs constituants protéiques du lait de vache : trois loci déterminent respectivement le polymorphisme de la β-lactoglobuline [(2), (3)], de la caséine α_s [(4), (5), (6), (7)] et de la caséine β [(8), (9), (10)]. Tout récemment, un polymorphisme de la caséine $\varkappa$ a également été mis en évidence [(11), (12)] sans que son déterminisme génétique ait pu encore être précisé. La localisation chromosomique des trois loci dont l'existence a été démontrée, était jusqu'à présent totalement inconnue.

Technique. — Les types de caséine α_s et β sont déterminés simultanément par électrophorèse horizontale en gel de polyacrylamide à pH 8,6 avec urée, selon la technique décrite par Aschaffenburg (1). La seule modification apportée est l'emploi du Cyanogum 41 et d'un autre type de catalyseur le D. M. A. P. N. L'intensité du courant utilisé pendant l'électrophorèse est de 4-5 mA au lieu de 8. L'analyse est effectuée à partir de lait non écrémé. Les échantillons étudiés proviennent d'animaux de race Montbéliarde et de race Normande; lors du prélèvement, un conservateur (bichromate de potassium) est ajouté aux échantillons.

Résultats. — Pour éprouver l'indépendance des loci α_s-Cn et β-Cn, nous avons analysé les ségrégations obtenues dans la descendance de quatre taureaux hétérozygotes à ces deux loci, et possédant le génotype α_s-Cn^B/α_s-Cn^C, β-Cn^B/β-Cn^A (tableau I); 119 couples mère-fille ont été rassemblés : les gènes que chaque fille a reçus de son père se déduisent de la comparaison du génotype de cette fille avec celui de sa mère.

Lorsque mère et fille sont hétérozygotes à un locus, on ne peut déterminer l'allèle transmis à ce locus par le père à sa fille; l'étude porte donc, non pas sur l'ensemble des couples analysés (2e colonne) mais sur les couples utiles pour lesquels on connaît les deux gènes transmis par le père à sa fille (3e colonne).

Deux résultats essentiels ressortent du tableau I :

1° Le rapport de ségrégation, identique pour les deux loci, est normal (37/41 = non différent de 1/1 car $\chi^2 = 0{,}41$ donc $P > 0{,}05$).

2° Les loci α_s-Cn et β-Cn ne sont pas indépendants : deux seulement des quatre combinaisons géniques que le père transmettrait à ses filles dans le cas d'indépendance sont effectivement transmises; ce sont donc les combinaisons parentales; elles sont les mêmes pour les quatre taureaux, α_s-Cn^B étant lié à β-Cn^B, et α_s-Cn^C à β-Cn^A : l'absence de recombinants justifie l'addition de chiffres correspondant à des familles peu nombreuses (familles de *Jupiter* et *Uranium*).

TABLEAU I.

Nom du taureau (et race).	Nombre de couples mère-fille		Gènes du père transmis aux filles.			
	analysés.	utiles.	α_s-Cn^B et β-Cn^B.	α_s-Cn^C et β-Cn^A.	α_s-Cn^B et β-Cn^A.	α_s-Cn^C et β-Cn^B.
Filou (Montbéliard).....	70	49	22	27	0	0
Pacifique (Normand)...	28	16	8	8	0	0
Jupiter (Normand).....	11	7	4	3	0	0
Uranium (Normand)....	10	6	3	3	0	0
TOTAUX........	119	78	37	41	0	0

Les loci α_s-Cn et β-Cn sont donc soit confondus (pléiotropie), soit étroitement liés; dans cette dernière hypothèse, on peut estimer la limite supérieure de la distance entre les deux loci :

En effet, si x est le pourcentage de recombinaisons exprimant la distance entre les deux loci, et n le nombre de couples utiles, x étant faible, le nombre de recombinants observés avec n couples suit une loi de Poisson de paramètre nx; la probabilité qu'on n'observe pas de recombinants est donc

$$P_{(0)} = e^{-nx}.$$

En fixant à 0,05 le seuil de probabilité, on trouve $x = 0,038$; la distance entre les deux loci est donc inférieure à 3,8 unités de recombinaison.

Discussion. — Nos données sont trop peu nombreuses pour déterminer si les deux loci sont étroitement liés, ou au contraire confondus (pléiotropie).

Cependant, dans un échantillon de race Normande, six animaux sur 400 ont la formule α_s-Cn^B/α_s-Cn^C et β-Cn^B/β-Cn^B, donc possèdent la combinaison α_s-Cn^C, β-Cn^B; l'hypothèse d'un linkage étroit semble donc être la plus simple et la plus vraisemblable, la quatrième combinaison, α_s-Cn^B, β-Cn^A étant par ailleurs assez fréquente.

Notre étude se poursuit; s'il y a linkage étroit, sa démonstration demandera un nombre de couples mère-fille assez élevé, qu'il sera long de réunir. C'est pourquoi nous avons jugé utile de signaler dès maintenant nos observations [13].

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) R. ASCHAFFENBURG, *Biochem. Biophys. Acta*, 82, 1964, p. 188-191.
(2) R. ASCHAFFENBURG et J. DREWRY, *Nature* (Londres), 176, 1955, p. 216-219.
(3) R. ASCHAFFENBURG et J. DREWRY, *Nature* (Londres), 180, 1957, p. 376-378.

(4) M. P. THOMPSON, C. A. KIDDY, L. PEPPER et C. A. ZITTLE, *J. Dairy Sc.*, 45, 1962, p. 650.

(5) M. P. THOMPSON, C. A. KIDDY, L. PEPPER et C. A. ZITTLE, *Nature* (Londres), 195, 1962, p. 1001.

(6) C. A. KIDDY et J. O. JOHNSTON, *J. Dairy Sc.*, 47, 1964, p. 147-151.

(7) C. A. KIDDY, M. P. THOMPSON, J. O. JOHNSTON et P. PEPPER, *J. Dairy Sc.*, 46, 1963, p. 626.

(8) R. ASCHAFFENBURG, *Nature*, 192, 1961, p. 431.

(9) R. ASCHAFFENBURG, *J. Dairy Research*, 30, 1963, p. 251.

(10) M. P. THOMPSON, C. A. KIDDY, J. O. JOHNSTON et R. M. WEINBERG, *J. Dairy Sc.*, 47, 1964, p. 378-381.

(11) J. M. NEELIN, *J. Dairy Sc.*, 47, 1964, p. 506-509.

(12) J. M. WOYCHIK, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 16, 1964, p. 267-271.

(13) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de J. Boulan, Monique Veaux et P. Guillimin. Le Docteur M. P. Thompson a fourni les échantillons de référence pour les différents types de variants génétiques. M. G. Mocquot et M. J. Poly se sont intéressés à ce travail.

(Station Centrale de Génétique animale
et *Station Centrale de Recherches laitières et de technologie des produits animaux,*
Centre National de Recherches zootechniques, I. N. R. A.,
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Structure et dépôt des spermatophores chez* Campodea remyi. Note de M. **Camille Bareth**, transmise par M. Albert Vandel.

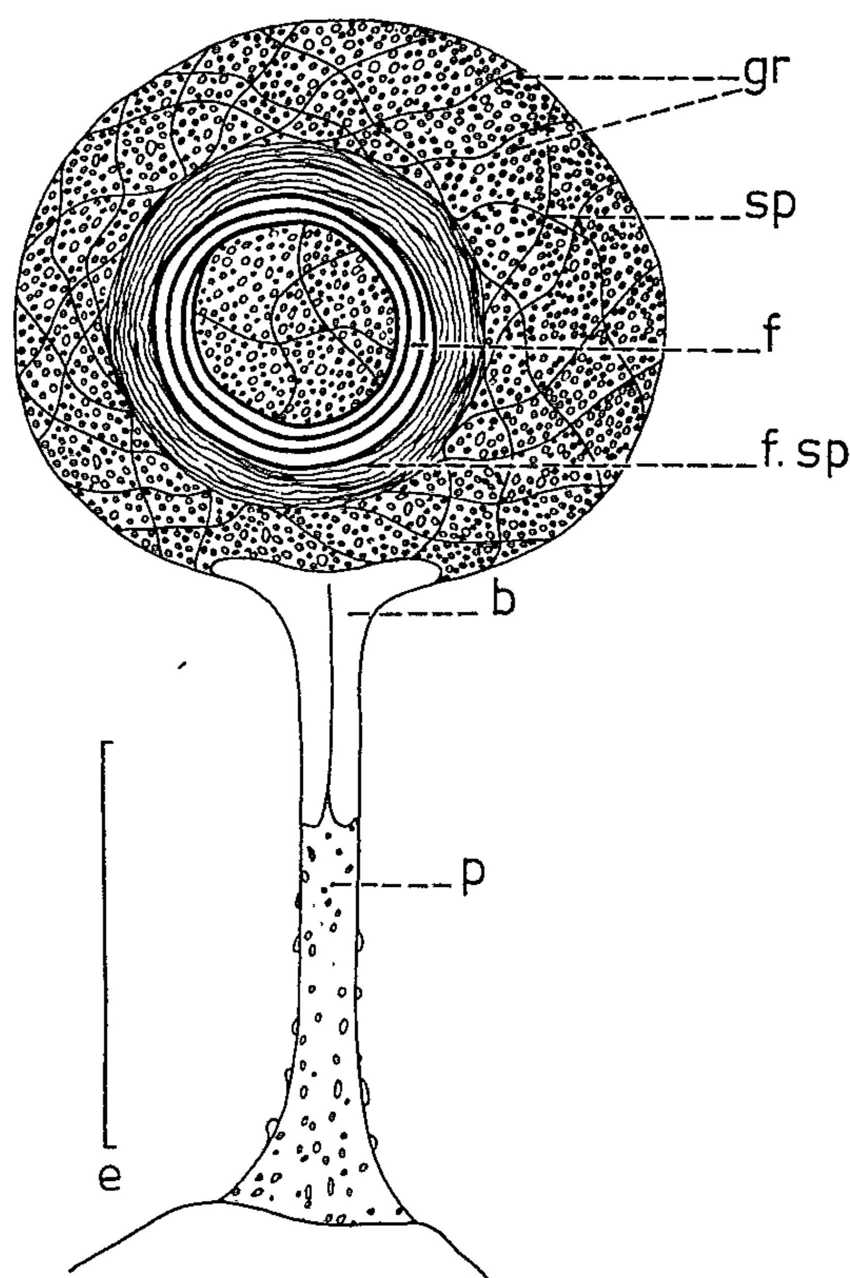
Les spermatophores de *Campodea remyi* contiennent un à quatre faisceaux de spermatozoïdes enroulés en spirale, ils sont émis par des individus isolés ou en présence d'un partenaire mâle ou femelle.

Les spermatophores de *C. remyi* ont été découverts par Schaller [1] en 1954. Il en donne une brève description, mais ne fournit que très peu de renseignements sur leur structure. Nous envisagerons successivement les dimensions et la structure microscopique de la gouttelette spermatique et de son pédoncule, puis nous donnerons un aperçu des modalités de l'émission des spermatophores.

1. Gouttelettes spermatiques. — *Dimensions.* — Chaque spermatophore comprend une gouttelette spermatique portée au sommet d'un pédoncule. Le diamètre de la gouttelette serait de 55 μ selon Schaller, mais en fait il varie de 50 à 70 μ. Ce diamètre est mesuré sur des gouttelettes nouvellement émises, car si l'on opère sur des gouttelettes plus anciennes, le diamètre peut atteindre 100 μ. Cette augmentation de volume assez considérable ne peut être due qu'à une absorption de vapeur d'eau ambiante, ainsi que Juberthie-Jupeau [2] l'a déjà observé chez les Symphyles. Signalons une gouttelette dont le diamètre dépassait 150 μ, mais qui s'est révélée être parasitée par un mycélium. Ces gouttelettes peuvent subir des déformations assez importantes sans pour cela éclater.

Structure microscopique. — Examinée dans un liquide physiologique, chaque gouttelette présente une enveloppe externe très mince et transparente, limitant un espace occupé par un ou plusieurs faisceaux de spermatozoïdes baignant dans un liquide qui contient de très nombreuses granulations, sphériques pour la plupart, dont le diamètre ne dépasse pas 3 μ, la moyenne est de 1 à 1,5 μ. L'enveloppe est surtout décelable grâce à ces granulations, régulièrement disposées à son contact. Ces granulations sont visibles sur frottis de spermatophores et sur coupes histologiques de testicules mûrs; elles se colorent à l'hémalun de Masson et à la phloxine. Elles représentent, pour une partie tout au moins, des grains de chromatine résultant de la désagrégation de volumineux noyaux pycnotiques appartenant à des cellules, sans doute nourricières, émigrées de la paroi testiculaire. Certains de ces noyaux atteignent 15 à 16 μ dans leur plus grand axe. Ils se désagrègent, soit au centre du paquet de spermatozoïdes, soit à la périphérie. Chaque gouttelette spermatique contient un à quatre faisceaux de spermatozoïdes; sur 83 spermatophores étudiés, 60 contenaient un seul faisceau, 20 en contenaient deux, 2 en contenaient trois et un en renfermait quatre. Chaque faisceau comprend

un grand nombre de spermatozoïdes disposés autour d'un axe constitué par une sorte de ressort à boudin. Ce ressort résulte de l'enroulement d'un filament creux de section hémisphérique, effilé à ses deux extrémités, mesurant 700 à 800 μ de long et 1 à 1,5 μ de large. Le filament décrit 7 à 8 tours de spire d'un diamètre moyen de 30 μ, le diamètre externe d'un faisceau de spermatozoïdes étant de 50 à 60 μ. L'écartement des tours varie légèrement d'un faisceau à l'autre. La réaction de Feulgen-Rossenbeck



Un spermatophore. *b*, bouton; *f*, filament en forme de ressort; *f. sp.*, faisceau de spermatozoïdes; *gr.*, granulations; *p*, pédoncule; *sp.*, spermatozoïdes. *e*, échelle : 50 μ.

colore très intensément les noyaux des spermatozoïdes tandis qu'elle est sans action sur le filament décrit ci-dessus. Toutefois ce dernier se colore plus ou moins fortement par les colorants cytoplasmiques.

Il est assez rare d'observer une gouttelette spermatique intacte sous le microscope : le plus souvent, elle éclate en libérant son contenu; les spermatozoïdes s'écartent plus ou moins de leur axe en divergeant dans toutes les directions; ils se répartissent souvent en trois ou quatre écheveaux dirigés dans trois ou quatre directions un peu comme les rayons d'une roue. Les spermatophores qui restent entiers ont des spermatozoïdes faiblement actifs et même inactifs.

La survie des spermatozoïdes dans le spermatophore semble pouvoir atteindre 2 jours.

2. Pédoncule. — Sa présence est constante, mais sa forme générale et certains détails de structure varient. Il est transparent, long de 50 à 100 μ pour un diamètre de 7 à 12 μ, ce qui assouplit notablement la longueur de 50 μ indiquée par Schaller. Le pédoncule est élargi à ses deux extrémités, l'une supportant la gouttelette spermatique et l'autre étant appliquée contre le substrat auquel elle est entièrement soudée. Il est généralement plein sur son tiers ou sa moitié distale, tandis qu'à l'autre extrémité il est creux et contient de menus débris argileux sur ses parois internes et externes. L'extrémité apicale est le plus souvent élargie en un bouton convexe plan ou même concave qui fait saillie dans la gouttelette spermatique. Ce bouton rappelle le « granule » décrit chez les Symphyles par Juberthie-Jupeau ([3]) et chez les Oribates par Pauly ([4]) et Taberly ([5]). Il fait quelquefois défaut et la gouttelette repose alors sur l'extrémité du pédoncule fendue en Y.

3. Dépot des spermatophores. — *Émission.* — Décrite par Schaller ([1]), elle a été revue par Orelli ([6]). Nous n'insisterons donc que sur certains points. Nous avons observé le dépôt de spermatophores dans les boîtes contenant un ou plusieurs mâles comme dans celles renfermant un mâle et une femelle. Un individu isolé dès l'éclosion et élevé à une température de 24-26° a émis des spermatophores à l'âge de 56 jours sans avoir jamais rencontré de partenaire. Comme chez les Symphyles, la présence d'une femelle est donc loin d'être indispensable, contrairement à ce qu'écrit Schaller; le comportement du mâle est d'ailleurs identique dans tous les cas. Avant d'émettre un spermatophore, le mâle recherche un lieu de dépôt favorable; s'il ne le trouve pas immédiatement, il tourne deux ou trois fois sur lui-même afin de le découvrir. L'extrémité de l'abdomen est alors le siège de cinq ou six vibrations verticales auxquelles succède l'immobilité, les styles de la dernière paire et la papille génitale étant seuls en mouvement. L'émission demande 15 s environ, mais ce n'est que dans les deux ou trois dernières secondes qu'apparaît le spermatophore par rétraction de la papille. Le dépôt terminé, le mâle soulève généralement son abdomen, puis reprend sa course pour revenir au même endroit; parfois il mange le spermatophore qu'il vient d'émettre et en dépose aussitôt un nouveau, ce manège pouvant se reproduire quatre ou cinq fois de suite. L'animal se repose ensuite pendant un temps variable; il suffit alors de le déranger (courant d'air) pour que l'émission reprenne.

Fréquence d'émission. — L'émission des spermatophores se fait de façon discontinue durant 4 à 8 jours; elle débute par le dépôt de quelques spermatophores, atteint plus ou moins rapidement un maximum, puis décroît ensuite pour s'annuler. Nous avons pu ainsi dénombrer jusqu'à 137 spermatophores en 6 jours et ce nombre est certainement très en dessous de la réalité, car beaucoup de spermatophores sont détruits accidentellement par le va-et-vient des animaux et de nombreux autres sont mangés. La femelle ne les mange pas et ne doit en prendre

qu'un très petit nombre, car nous n'avons jamais observé plus de trois faisceaux de spermatozoïdes dans son réceptacle séminal. Nous pensons qu'en 8 jours un Campodé peut émettre 250 à 300 spermatophores, nous en avons compté plus de 100 en 24 h, mais ces nombres ne sont pas atteints à chaque émission.

L'émission se situe le plus souvent vers le milieu de l'intermue; dans le cas de mâles isolés au moins, elle s'est renouvelée de façon importante tous les deux intermues.

(1) *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 406-407.
(2) *Arch. Zool. exp. gén.*, 106, 1963, p. 1-172.
(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1164.
(4) *Zool. Jahrb.*, 84, 1956, p. 275-328.
(5) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 82, 1957, p. 139-145.
(6) *Verh. Naturf. Ges.*, Basel, 67, n° 3, 1956, p. 501-574.

(*Faculté des Sciences de Nancy, Zoologie approfondie,*
30, *rue Sainte-Catherine.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Les conditions hydrodynamiques interstitielles des sédiments meubles intertidaux et la répartition verticale de la faune endogée.* Note de M. **Bernard Salvat**, présentée par M. Roger Heim.

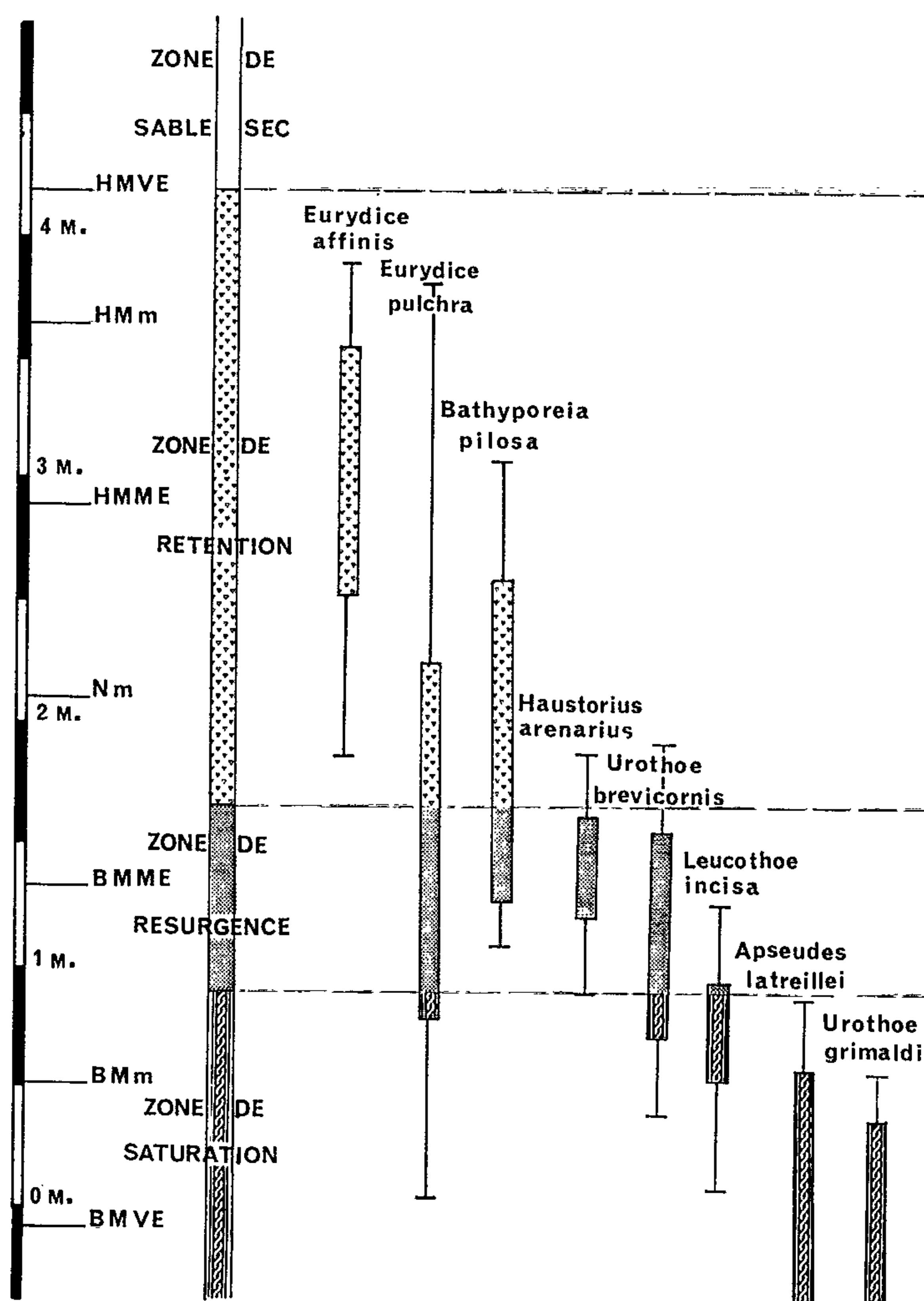
La répartition verticale de la faune carcinologique endogée des plages battues et semi-abritées dépend essentiellement, dans son ensemble, du niveau où resurgit pendant l'émersion l'eau infiltrée à marée haute dans le haut estran avec éventuellement les eaux littorales souterraines. Un cadre tenant compte de l'importance de cette résurgence, de l'originalité du substrat meuble et des conditions hydrodynamiques interstitielles, permet de considérer sur tout estran quatre zones fondamentalement différentes. Pour permettre les comparaisons, ce système, applicable à toutes les plages battues et semi-abritées, est préférable à ceux définis avec les hauteurs d'eau ou les niveaux de marées.

Les études bionomiques des sables intertidaux furent plus tardives que celles relatives au substrat rocheux. Les difficultés de récolte de la faune endogée, l'apparente uniformité du sédiment et l'absence de repère fixe sur la plage furent des obstacles aux chercheurs qui essayèrent d'établir une répartition verticale des Isopodes et Amphipodes intertidaux. Tout naturellement les hauteurs d'eau (cotes au-dessus du zéro des cartes marines) et les niveaux marégraphiques (haute et basse mer de morte ou de vive-eau), jusqu'aux systèmes même du substrat rocheux (zonation d'algues ou d'animaux) servirent de cadre à la répartition verticale de la faune endogée des sables intertidaux.

Cette zonation établie avec les hauteurs d'eau ou avec les niveaux marégraphiques ne peut être valable que pour l'estran considéré, car toute généralisation supposerait des conditions ambiantes, hydrodynamiques en particulier, identiques pour un même niveau quel que soit l'estran étudié. Il s'ensuit que les résultats des travaux publiés jusqu'à présent sont contradictoires pour bien des espèces. Un nouveau système d'étagement qui ne soit pas rattaché aux niveaux précédents et qui puisse être applicable à tous les estrans battus et semi-abrités, doit donc être établi. Il doit permettre d'exposer, puis de comparer la répartition verticale de la faune sur différentes plages. *Ce système doit être établi en fonction de l'originalité du substrat meuble, si différent du substrat rocheux, et tenir compte des conditions de milieu primordiales qui président à la distribution verticale de la faune dans ses grandes lignes.*

Des recherches écologiques entreprises sur les plages battues et semi-abritées (Arcachon et Wimereux) permettent de considérer que *l'ensemble de la zonation des Isopodes et Amphipodes dépend en tout premier lieu de la position sur l'estran de l'horizon de résurgence*, niveau où resurgit pendant l'émersion l'eau infiltrée à marée haute dans le haut estran et les eaux littorales souterraines qui peuvent s'y mélanger (nappe phréatique). Le niveau de cet horizon de résurgence dépend du profil topographique de la plage et éventuellement des assises imperméables sous-jacentes; l'exposition

à la houle et la granulométrie du sédiment étant les facteurs essentiels qui concourent à donner à la plage son profil topographique. De part et d'autre de cet horizon de résurgence les conditions hydrodynamiques interstitielles sont fondamentalement différentes et les espèces, en fonction de leur biologie se répartissent diversement.



Quatre zones peuvent être distinguées du niveau de haute mer au niveau de basse mer en fonction du degré d'imbibition du sédiment, auquel se rattachent de nombreux facteurs écologiques :

La zone de sable sec exceptionnellement atteinte par l'eau de mer (équinoxe ou tempêtes);

La zone de rétention dont le sédiment, atteint par toutes les marées, perd son eau de gravité à l'émersion, s'enrichit en air, mais conserve son eau de rétention; sédiments en amont de l'horizon de résurgence; absence de colmatage et faible taux de matière organique; faible tassement, grande

porosité et importante perméabilité; excellente oxygénation du milieu; perturbations thermiques importantes en cours d'émersion;

La zone de résurgence dont le sédiment est le siège d'une intense circulation d'eau interstitielle à marée montante comme à marée descendante. Cette zone comprend le niveau de résurgence ainsi que les sédiments en amont où tout creusement fait apparaître la nappe d'eau interstitielle à moins d'une vingtaine de centimètres de profondeur. En effet, la macrofaune endogée y trouve en profondeur des conditions hydrodynamiques interstitielles identiques à celles des sédiments de surface du niveau de résurgence;

La zone de saturation qui correspond au sédiment continuellement saturé d'eau comme précédemment mais dans lequel la circulation de l'eau est bien moins rapide; sédiments en aval de l'horizon de résurgence et de la rupture de pente; tassement plus serré, porosité plus faible; sédimentation d'éléments fins d'où une perméabilité plus faible et une oxygénation insuffisante menant parfois à la réduction du sable. Les conditions de milieu de cette zone sont extrêmement variables d'une plage à l'autre. Tous les facteurs qui déterminent la sédimentation d'éléments fins et entraînent un colmatage plus ou moins poussé des interstices, ainsi que tous les facteurs qui dépendent de ces phénomènes, donneront tous les intermédiaires entre une zone de saturation identique à la zone de résurgence (absence d'éléments fins) et une zone de saturation analogue à des biotopes sublittoraux sablo-vaseux.

Il est bien évident que ces quatre zones ne sont qu'un cadre d'étude proposé pour les recherches bionomiques des sédiments meubles en raison de l'importance primordiale du niveau de l'horizon de résurgence sur l'estran; les études écologiques doivent préciser pour chacune de ces zones les conditions ambiantes qui jouent également un rôle important, mais secondaire car tributaires des conditions hydrodynamiques interstitielles, dans la répartition verticale de la faune.

La validité et l'intérêt d'un tel cadre pour rendre compte de la répartition verticale de la faune carcinologique des plages sont mis en évidence par la stricte limitation de certaines espèces à certaines zones et par l'éthologie alimentaire propre à chacune de ces espèces en fonction de la zone à laquelle elle est liée. Le tableau ci-contre résume à partir de données faunistiques quantitatives la répartition verticale de la faune d'un estran semi-abrité (La Vigne, bassin d'Arcachon); il indique les limites d'extension et les niveaux de concentration maximale de chaque espèce.

Chaque zone est caractérisée au moins par une espèce qui s'y trouve limitée et dont l'éthologie alimentaire est particulière : zone de sable sec, *Talitrus saltator*, détritivore; zone de rétention, *Eurydice affinis*, prédateur; zone de résurgence, *Haustorius arenarius*, « filter-feeder »; zone de saturation, *Apseudes latreillei* (tanaidacea), brouteur-lécheur. Les conclusions de Dahl ([1]) relatives à la succession des sources de nourriture du haut au bas

de plage se retrouvent donc dans ces zones établies à partir de l'horizon de résurgence et basées sur les conditions hydrodynamiques interstitielles. Remarquons que la distribution verticale de certaines espèces est plus ou moins large en fonction de leur éthologie alimentaire. Les prédateurs peuvent coloniser toutes les zones à l'exception de la première (*Eurydice pulchra*). Les « filter-feeders », comme *Haustorius arenarius*, à vie endogée continuelle, ne peuvent vivre ni dans un sédiment qui perd trop longtemps son eau de gravité (zone de rétention), ni dans un sédiment où leur locomotion et leur alimentation sont rendues difficiles en raison du colmatage par les éléments fins (zone de saturation), ils sont donc limités à la zone de résurgence. Les brouteurs-lécheurs ne peuvent coloniser qu'un sédiment contenant des particules organiques dans les interstices ou à la surface des grains, et ne peuvent par conséquent se trouver que dans la zone de saturation.

Sur les plages très battues au profil topographique « ondulant » avec barres intertidales, le problème est plus délicat, mais il n'est pas fondamentalement différent; dès l'émersion chaque barre se comporte comme un haut de plage et détermine en amont et en aval des horizons de résurgence où l'on retrouve la même faune caractéristique bien que ces horizons se situent à des niveaux différents.

Ces zones n'enlèvent pas leur intérêt aux niveaux de marées mais relèguent ceux-ci à l'arrière-plan. Les comparaisons d'un estran à l'autre sont avec ce cadre plus faciles que s'il n'était tenu compte que des hauteurs ou niveaux de marées. En effet, si le niveau de haute mer de vive-eau sépare dans les deux classifications les étages supra- et médiolittoraux, d'une part, et les zones de sable sec et de rétention, d'autre part, le niveau de basse mer de morte-eau moyenne qui sépare le médiolittoral de l'infralittoral peut se situer en amont ou en aval de l'horizon de résurgence; dans ces conditions, la zone de résurgence et sa faune caractéristique peuvent être dans l'un ou l'autre étage. L'horizon de résurgence, charnière de l'ensemble de la répartition verticale de la faune, se situe à un niveau (essentiellement fonction du profil de la plage, de la granulométrie du sable et des assises sous jacentes) sans rapport avec le niveau de basse mer de morte-eau moyenne.

(1) E. DAHL, *Oikos*, 4, n° 1, 1952-1953, p. 1-27.

(*Muséum National d'Histoire naturelle* et *Station biologique d'Arcachon*.)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Mise au point d'un illuminateur spectral à usage biologique.* Note (*) de MM. **Roger Jacques, Robert Chabbal, Pierre Chouard** et **Pierre Jacquinot**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Un illuminateur spectral à réseaux est réalisé, associant une lampe à arc au xénon de 1600 W et un système très dispersif constitué de quatre réseaux dans un montage autocollimateur type Littrow à courte distance focale. Ce dispositif permet d'obtenir un spectre de diffraction allant de 3 800 à 7 600 Å, avec une dispersion moyenne de 20 Å/cm pour un flux variant de 1 à 5 mW/cm² selon la longueur d'onde.

Les études photobiologiques en cours à Gif-sur-Yvette exigeaient un instrument fournissant des flux lumineux relativement bien monochromatiques (environ 100 Å) avec une énergie aussi élevée que possible.

Les recherches analogues faites jusqu'ici utilisent, soit des filtres colorés ([1]), soit des filtres interférentiels [([2]), ([3])], soit des monochromateurs à prismes ([4]) ou à réseaux ([5]). La première solution fournit des bandes passantes beaucoup trop larges. Les filtres interférentiels, quant à eux, ont deux inconvénients : ils transmettent en dehors de la bande passante un flux parasite très élevé (*fig.* 1) et, d'autre part, il est nécessaire pour étudier un intervalle spectral étendu d'utiliser un très grand nombre de filtres. Un illuminateur à fente correctement conçu peut fournir simultanément tout le spectre désiré découpé en bandes passantes de contour bien délimité (*fig.* 1), bien séparées les unes des autres et de largeur spectrale réglable.

Comme les autres illuminateurs déjà construits, celui que nous avons mis au point comporte une fente d'entrée au foyer d'un système optique convergent placé devant le système dispersif, le spectre lumineux étant étalé le long d'un arc de cercle dont le centre est le système disperseur.

En ce qui concerne le choix des caractéristiques optiques de l'illuminateur, nous avons été guidés par les règles suivantes : si l'on appelle R le pouvoir de résolution $\lambda/d\lambda$ (d, largeur de la bande passante) et E l'éclairement dans le plan du spectre, on démontre que $ER^2 = B\tau KS$, où B est la luminance spectrale de la source, τ le pouvoir de transmission de l'ensemble du système optique et du disperseur, S la surface efficace du disperseur et K un facteur de qualité caractéristique du disperseur ([6]). Ce facteur K est environ dix fois plus important pour un appareil à réseaux que pour un appareil à prismes. Il est, d'autre part, d'autant plus important que les angles d'incidence et d'émergence sont plus élevés : ceci nous a donc conduits à utiliser un système à réseaux pour lequel l'angle d'incidence est égal à l'angle d'émergence moyen. La formule précédente montre, par ailleurs, à quel point l'éclairement obtenu décroît si l'on essaye d'obtenir de grandes résolutions. C'est le cas des appareils à grande longueur focale : en effet, on montre que la dispersion linéaire dans le plan du spectre et la résolution obtenue pour un objet à illuminer de dimensions données,

sont proportionnelles à la longueur focale de l'objectif de sortie, mais l'éclairement obtenu est proportionnel à l'ouverture de cet objectif, donc inversement proportionnel au carré de la longueur focale. Construire un appareil de grande longueur focale, outre les inconvénients dus aux très grandes dimensions de l'instrument, conduit à sacrifier l'éclairement aux

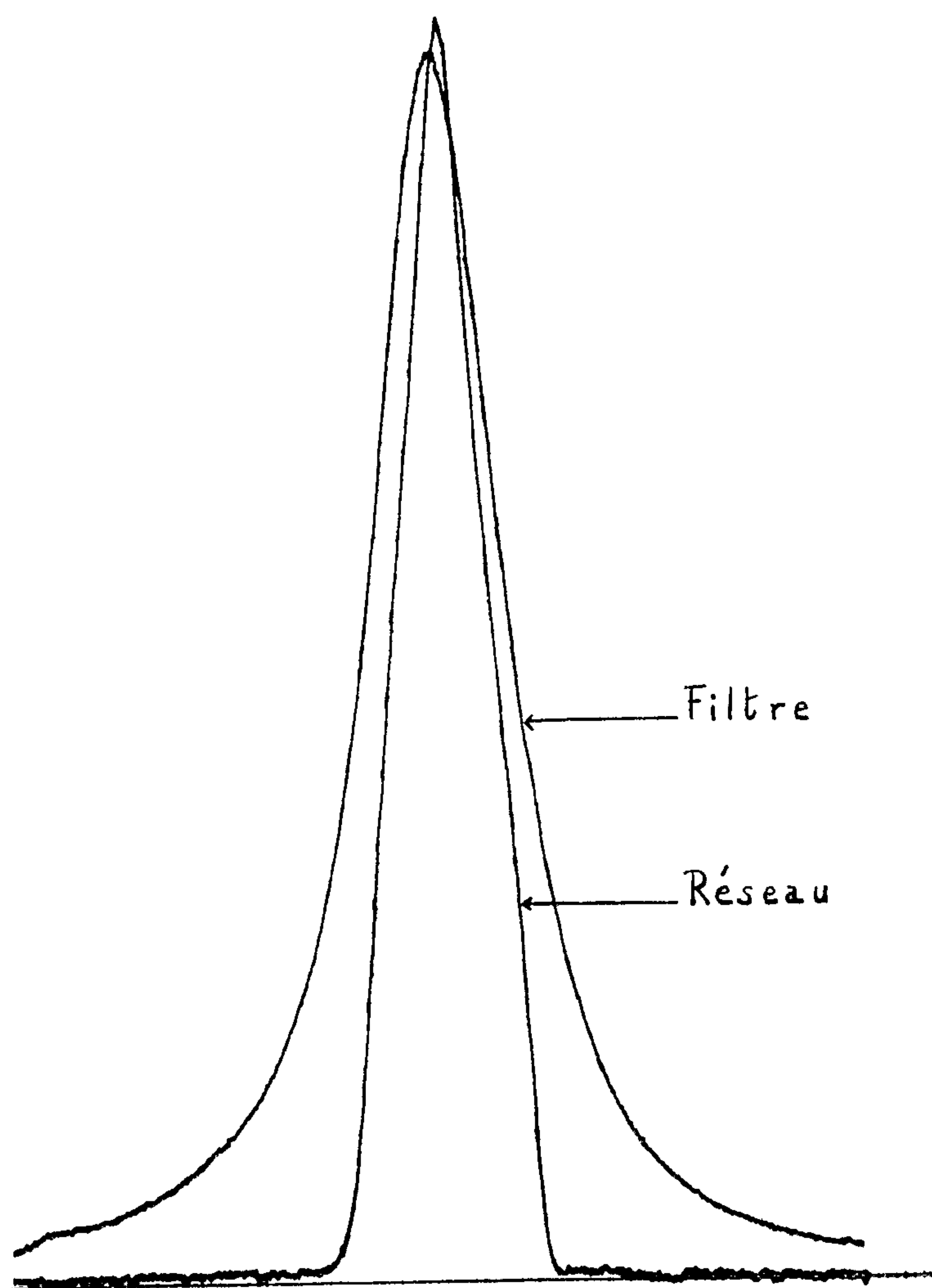


Fig. 1. — Courbes d'enregistrement d'émission obtenues au spectrophotomètre S.A.F.A.S. Spectralux 1800. Filtre : filtre interférentiel Balzers Filtraflex B 40. Réseau : réseau Bausch et Lomb n° 33 53 10 30 (type de réseau utilisé dans le montage décrit).

dépens des qualités de résolution pas toujours nécessaires. En fait, nous avons adopté le compromis suivant : dispersion linéaire de 20 Å/cm, celle-ci étant obtenue au foyer d'un objectif de 2 m de longueur focale. Comme nous allons le préciser, ceci nous permet d'éclairer des objets de 35 mm de côté avec des bandes passantes n'excédant pas 70 Å, ce qui

est largement suffisant pour les études biologiques entreprises, l'énergie recueillie sur ces objets allant jusqu'à 80 mW.

Description du montage (*fig.* 2). — La source utilisée est un arc au xénon de 1600 W. L'image de l'arc S est reprise par un petit miroir sphérique *m* situé vers l'avant jouant le rôle de réflecteur. A l'arrière, un grand miroir elliptique M donne un faisceau convergent qui vient frapper un premier

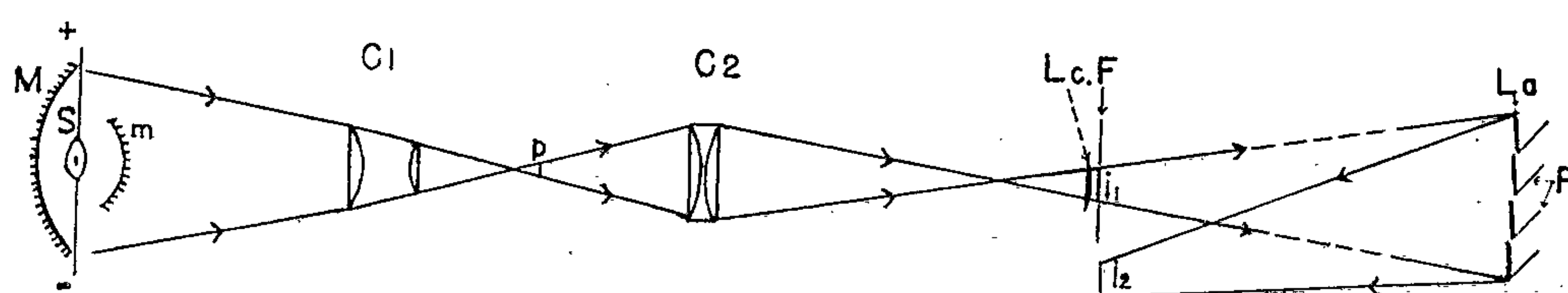


Fig. 2. — Schéma général de l'illuminateur spectral.

condenseur C_1 (condenseur spécial « en nid d'abeilles » de Zeiss). Ce condenseur donne en *p* une plage très lumineuse et homogène qui est reprise par un deuxième condenseur C_2, d'ouverture telle que l'image i_1 formée sur la fente d'entrée F de l'illuminateur ait une largeur de 35 mm et une hauteur de 46 mm, et que le faisceau couvre exactement la surface des quatre réseaux R. La lentille de champ L_c située devant la fente d'entrée reforme sur les réseaux l'image du condenseur C_2.

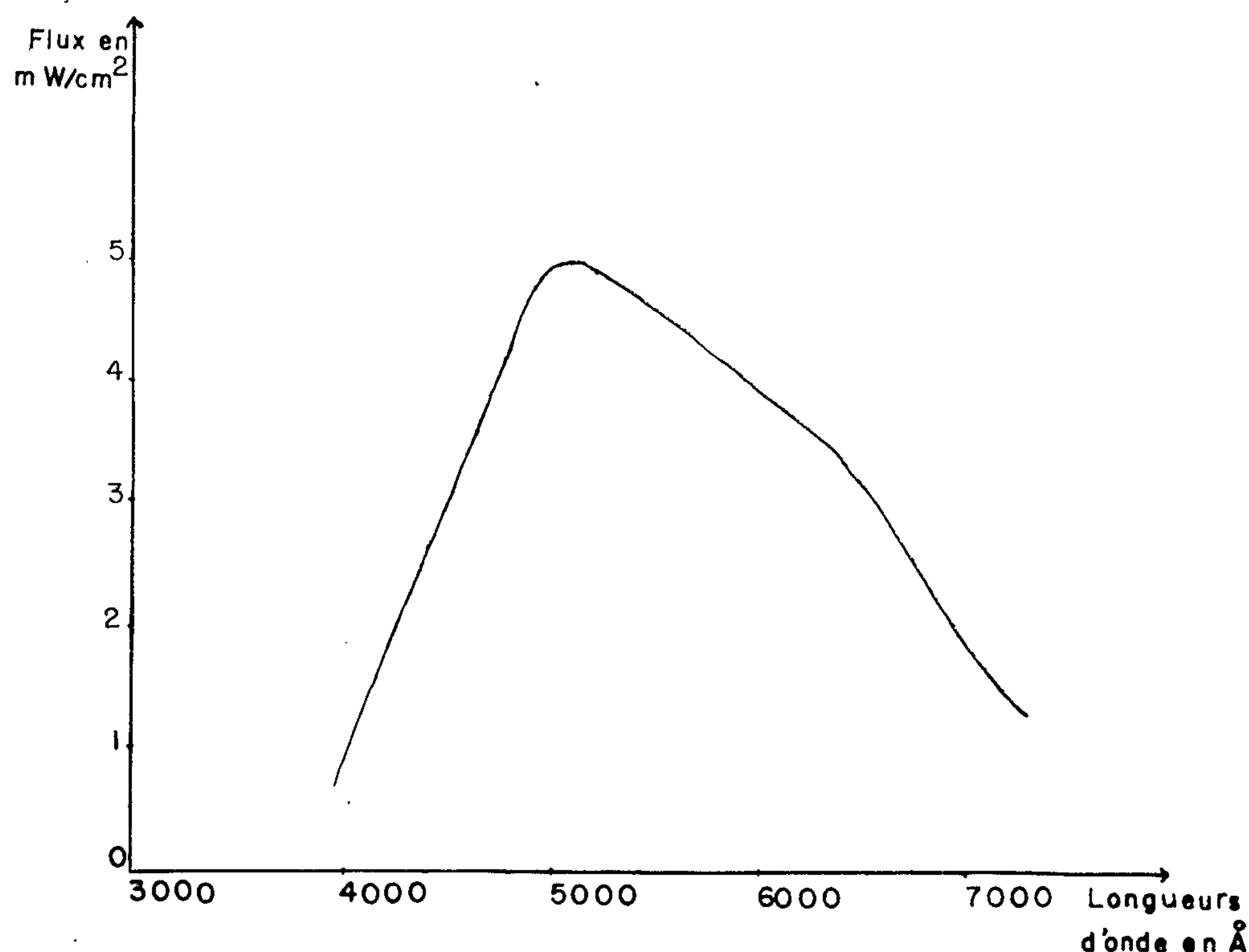


Fig. 3. — Variation du flux en fonction de la longueur d'onde.

Chaque réseau est associé à une lentille achromatique L_a dans un montage autocollimateur type Littrow. Chaque ensemble lentille-réseau donne une image i_2 de la fente d'entrée pour chaque longueur d'onde; le réglage de l'ensemble permet de faire coïncider suffisamment les images obtenues.

Les quatre réseaux utilisés sont rectangulaires (76×85 mm), ont 2160 traits par millimètre et un angle de blaze de 32°41′ pour 5 000 Å; on travaille dans le premier ordre.

Le spectre est étalé le long d'un arc de cercle de 2,50 m de longueur correspondant à un intervalle spectral de 3 800 à 7 600 Å. Un système de miroirs et de lentilles déplaçable le long du spectre permet éventuellement d'envoyer le flux monochromatique dans un autre endroit de la pièce et de le concentrer ou de l'étaler sur des objets de dimensions variables. Chaque réseau est réglable indépendamment, ce qui permet de superposer deux longueurs d'onde en un endroit du plan focal.

Résultats obtenus. — 1° Bande passante : mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à réseau; elle est égale à 70 Å en moyenne pour une largeur de spectre de 35 mm, ce qui correspond à une dispersion de 20 Å/cm.

2° Flux : mesuré à l'aide d'une thermopile photoélectrique; il varie de 1 à 5 mW/cm² en fonction de la longueur d'onde comme le montre la figure 3.

M. A. Guilbaud a effectué le travail technique de précision tout au long de la mise au point de l'illuminateur spectral.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) R. B. Withrow et L. Price, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 244-248.
(2) R. B. Withrow, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 355-360.
(3) H. Mohr et G. Schoser, *Planta*, 53, 1959, p. 1-17.
(4) M. W. Parker, S. B. Hendricks, H. A. Borthwick et N. J. Scully, *Bot. Gaz.*, 108, 1946, p. 1-26.
(5) G. S. Monk et C. F. Ehret, *Radiat. Res.*, 5, 1956, p. 88-106.
(6) P. Jacquinot, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, p. 761-765.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOPHYSIQUE. — *Effet de la composition en acides aminés sur la radiorésistance des protéines.* Note (*) de MM. **Alessandro Checcucci, Joseph Depireux** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

On montre que la radiorésistance de quelques protéines typiques, mesurée par résonance de spin électronique, évolue parallèlement à leur teneur en acides aminés aromatiques. On met, d'autre part, en évidence l'existence d'une radiorésistance particulièrement faible des protéines basiques, telles que la salmine et l'histone, qui résulte de la présence d'acides diaminés.

Toute une série de travaux [1] a déjà été consacrée à l'étude des rendements radiolytiques, mesurés en phase solide par résonance de spin électronique, dans le cas des protéines et de leurs constituants. Toutefois, il ne semble pas qu'un examen systématique de la question ait eu lieu en ce qui concerne la dépendance éventuelle de ces rendements envers les teneurs relatives en acides aminés. Comme on sait [2] que les acides aminés aromatiques présentent des radiorésistances, envers les rayonnements ionisants, très supérieures à celles qui caractérisent les acides aminés aliphatiques, à savoir $G_R = 0{,}2$ pour le tryptophane et $G_R = 5$ pour la glycine, il était naturel de s'attendre à ce que les rendements radiolytiques des protéines elles-mêmes reflètent cette situation.

Le but de cette Note est d'étudier cette question par l'analyse de trois groupes de protéines : 1° la fibroïne, qui contient 10 % d'acides aminés aromatiques; 2° la salmine et une histone (donnée à notre laboratoire par le Docteur E. Schram), isolée du thymus de veau, caractérisées l'une et l'autre par l'absence d'acides aminés aromatiques; 3° les polypeptides tyrocidine et gramicidine contenant respectivement 40 et 25 % d'acides aminés aromatiques.

Les échantillons, scellés sous un vide de 10^{-5} mm de mercure dans des tubes de quartz, ont été soumis au rayonnement total d'un tube à rayons X, alimenté sous 150 kV, et délivrant un débit de 500 kr/h (doses corrigées pour le coefficient d'absorption photoélectrique des diverses substances étudiées). Les spectres de résonance électronique ont été relevés au moyen d'un spectromètre Varian type 4502-06 modulé à 100 kHz et équipé d'une cavité double (TE_{104}) de manière à améliorer la précision de la détermination des concentrations en radicaux libres; celles-ci se déduisent de l'intensité des raies de résonance mesurée planimétriquement par le premier moment des dérivées premières selon une méthode analogue à celle décrite par Köhnlein et Müller [3]. Dans tous les cas, les irradiations et les observations ont été effectuées aux températures de 100 et 300°K.

Les spectres des divers échantillons se présentent tous sous la forme d'un doublet, éventuellement compliqué de quelques structures supplémentaires, comme c'est le cas pour la plupart des protéines exemptes de

soufre étudiées jusqu'ici. Le tableau I rassemble les résultats relatifs aux rendements radicalaires (G_R, nombre de radicaux libres induits par 100 eV d'énergie absorbée) déterminés dans un domaine de doses allant de 0,015 à 1 Mrad.

TABLEAU I.

Rendements radicalaires G_R.

	100° K.	300° K.
Fibroïne	2,1	5,1
Salmine	8,0	11,2
Histone	6,5	10,6
Tyrocidine	0,7	2,0
Gramicidine	0,2	1,5

On constate, dans les trois groupes de protéines, quelle que soit la température, une évolution de la radiorésistance parallèle à celle de la teneur en acides aminés aromatiques. D'autre part, la singularité observée dans le cas de la salmine et de l'histone, dont les rendements radiolytiques prennent une valeur anormalement élevée, lorsqu'on les compare aux valeurs moyennes de 5 rapportées pour les protéines en général — et que nous retrouvons pour la fibroïne — ne pourrait s'expliquer que par une radiosensibilité particulièrement élevée des acides diaminés qui entrent pour une part importante dans leur constitution. Nous avons effectivement vérifié, tout au moins dans le cas de l'arginine qui constitue 80 % de la salmine et 30 % (si l'on inclut dans ce dernier nombre le pourcentage de la molécule analogue de lysine) de l'histone, que le rendement radiolytique à la température de 300°K s'élève à 9,8, ce qui confirme qualitativement la validité de l'hypothèse de départ.

Par contre, les valeurs de la radiorésistance nettement supérieures à la moyenne observées pour la tyrocidine et la gramicidine, doivent évidemment dépendre de leur teneur élevée en acides aminés aromatiques, puisque la première contient, en moyenne, 25 % de phénylalanine, 10 % de tyrosine et 5 % de tryptophane et la seconde 25 % de tryptophane.

Sans doute, la possibilité de transferts d'énergie vers les acides aminés aromatiques n'est pas à exclure ([4]), spécialement dans le cas de la tyrocidine et de la gramicidine; toutefois, à l'heure actuelle, l'absence de données complètes sur les rendements radiolytiques de l'ensemble des composants de ces biomolécules ne permet pas de faire les estimations indispensables en vue d'apprécier l'importance du transfert. Il faut remarquer, enfin, qu'une étude du fibrinogène, qui ne contient, comme la fibroïne, que 12 % d'acides aminés aromatiques, fait apparaître un rendement radiolytique de 1,7 à 300°K qui pourrait s'expliquer, au moins partiellement, par une contribution de l'action protectrice du soufre, bien connue dans d'autres cas.

(*) Séance du 10 août 1964.

([1]) *Voir*, par exemple, la mise au point récente de Th. Henriksen (Electron spin resonance studies on the formation and properties of free radicals in irradiated sulfur-containing substances, Universitetsforlaget, Oslo, 1963).

([2]) J. Depireux et A. Müller, *Comptes rendus du 12e Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963, p. 230.

([3]) W. Köhnlein et A. Müller, *Phys. Med. Biol.*, 6, 1962, p. 599.

([4]) G. Casteleyn, J. Depireux et A. Müller, *Int. J. Rad. Biol.* (sous presse).

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la génération d'ondes ultrasonores et formation de bulles dans le vitré d'un œil humain par irradiation d'impulsion laser.* Note (*) de MM. **Pierre Desvignes**, **Léo Amar**, **Marc Bruma** et **Michel Velghe**, présentée par M. Léon Binet.

On sait que des impulsions laser ont déjà été utilisées pour le traitement du décollement de la rétine. On sait également qu'au cours de manœuvres expérimentales, il se produit dans le vitré des bulles dont la formation s'interprète suivant un mécanisme thermique ([1]). D'après cette interprétation, le transfert d'énergie du faisceau laser au milieu biologique s'effectuant par l'intermédiaire d'une onde thermique, celle-ci provoquerait la vaporisation locale du liquide contenu dans le tissu rétinien ou choroïdien. Cette vapeur passerait au travers de la rétine dans le vitré pour former des bulles.

L'objet de cette Note est de signaler :

1° que l'irradiation par impulsion laser focalisée induit dans le vitré des ondes ultrasonores;

2° que des bulles apparaissent en plein vitré humain, isolé de tout autre tissu oculaire et placé dans une cupule de plexiglas;

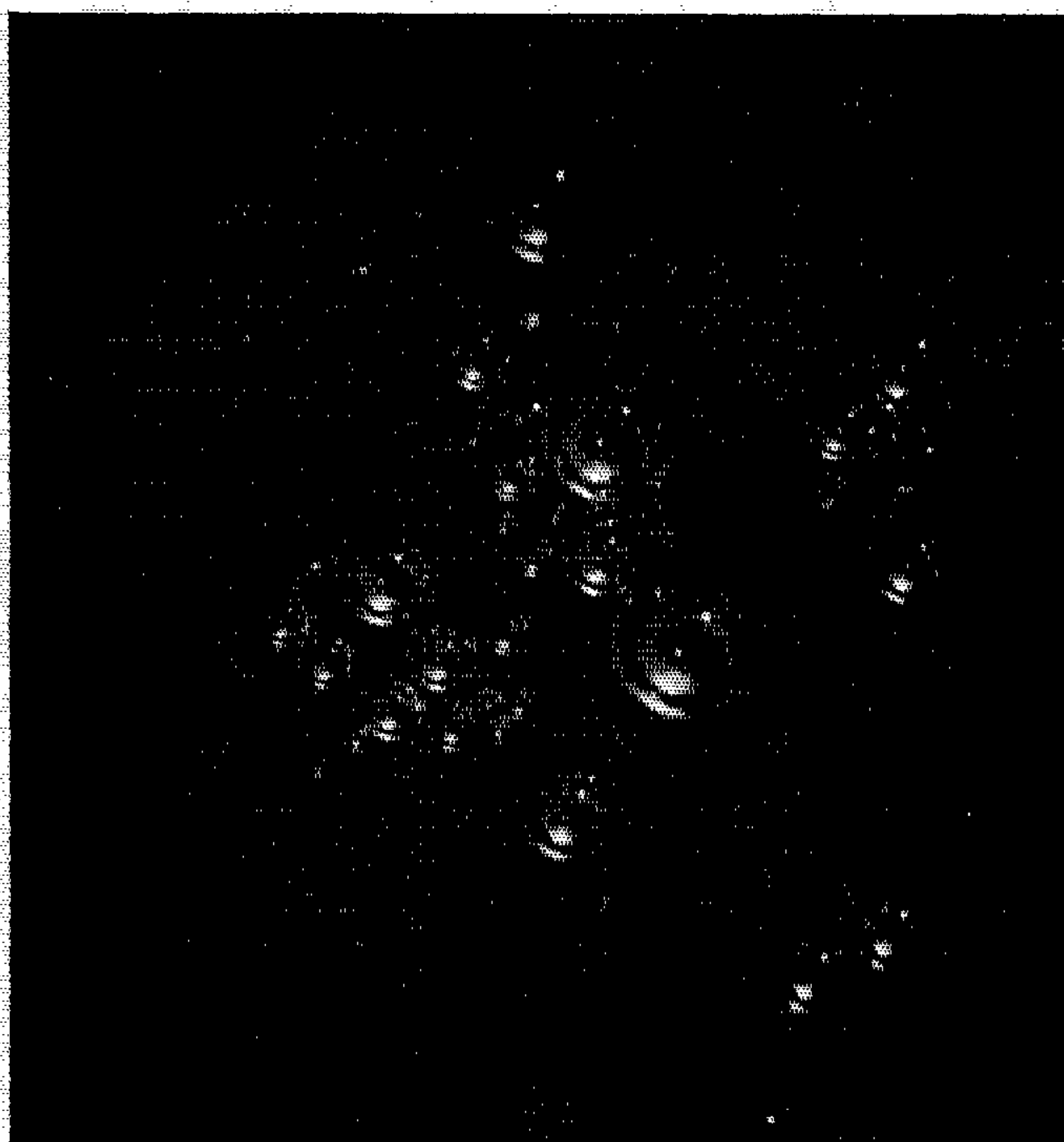
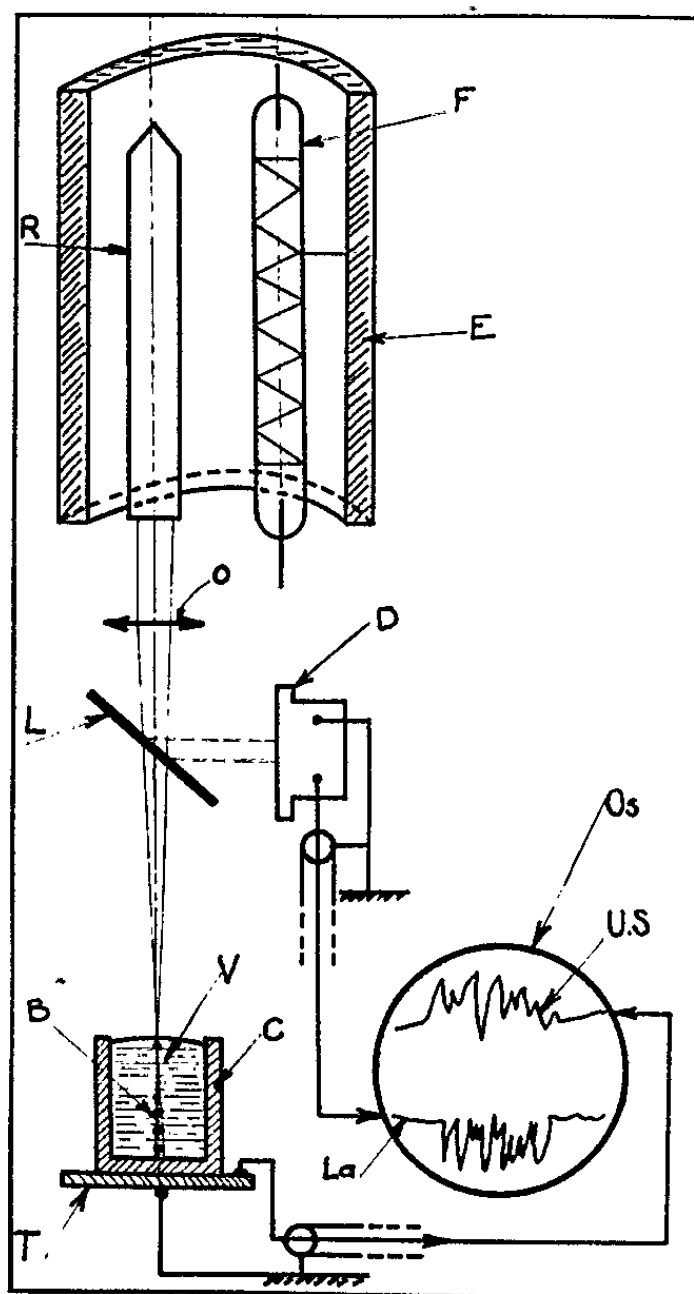


Fig. 1. — Bulles remontées à la surface plusieurs heures après leur formation et produites par une vingtaine d'impulsions laser.

3° qu'on observe également des coagulations localisées en surface sur le vitré à l'endroit de l'impact de l'impulsion laser focalisée.

Ces faits expérimentaux sont en contradiction avec l'interprétation précédente dans la mesure où les bulles ont été obtenues dans un vitré physiquement isolé de toute autre matière biologique, ce qui élimine l'hypothèse de l'évaporation d'origine rétinienne ou choroïdienne. Par la suite, et dans les heures qui suivent, ces bulles remontent lentement à la surface (*fig.* 1).

Dans ces conditions, il nous paraît logique de faire une corrélation entre l'apparition de ces bulles et les ondes ultrasonores qui ont été induites dans le milieu vitréen par l'impulsion laser. Ces ondes ont été mises en évidence à l'aide du montage expérimental (schéma) comportant essen-



R, rubis; F, tube Flash (E. G. G.); E, réflecteur elliptique (Schott); O, objectif de focale 85 mm; L, lame de verre; D, photodiode au silicium SD 100 (E. G. G.); C, cupule de plexiglas; V, vitré humain; B, bulles; T, transducteur Otecna (X 9); Os, oscillographe double canon (Philips PM 3230); US, vibrations ultrasonores du vitré; La, impulsions laser.

tiellement le dispositif déjà décrit dans une Note précédente. (2) Rappelons que l'énergie photonique mise en œuvre était d'environ 4 J par impulsion.

Les oscillogrammes ([3]) des figures 2, 3, 4 et 5 établissent la corrélation dans le temps entre, d'une part les impulsions photoniques laser, et d'autre part, les oscillations ultrasonores du milieu vitréen. On observe

Oscillogrammes du phénomène.

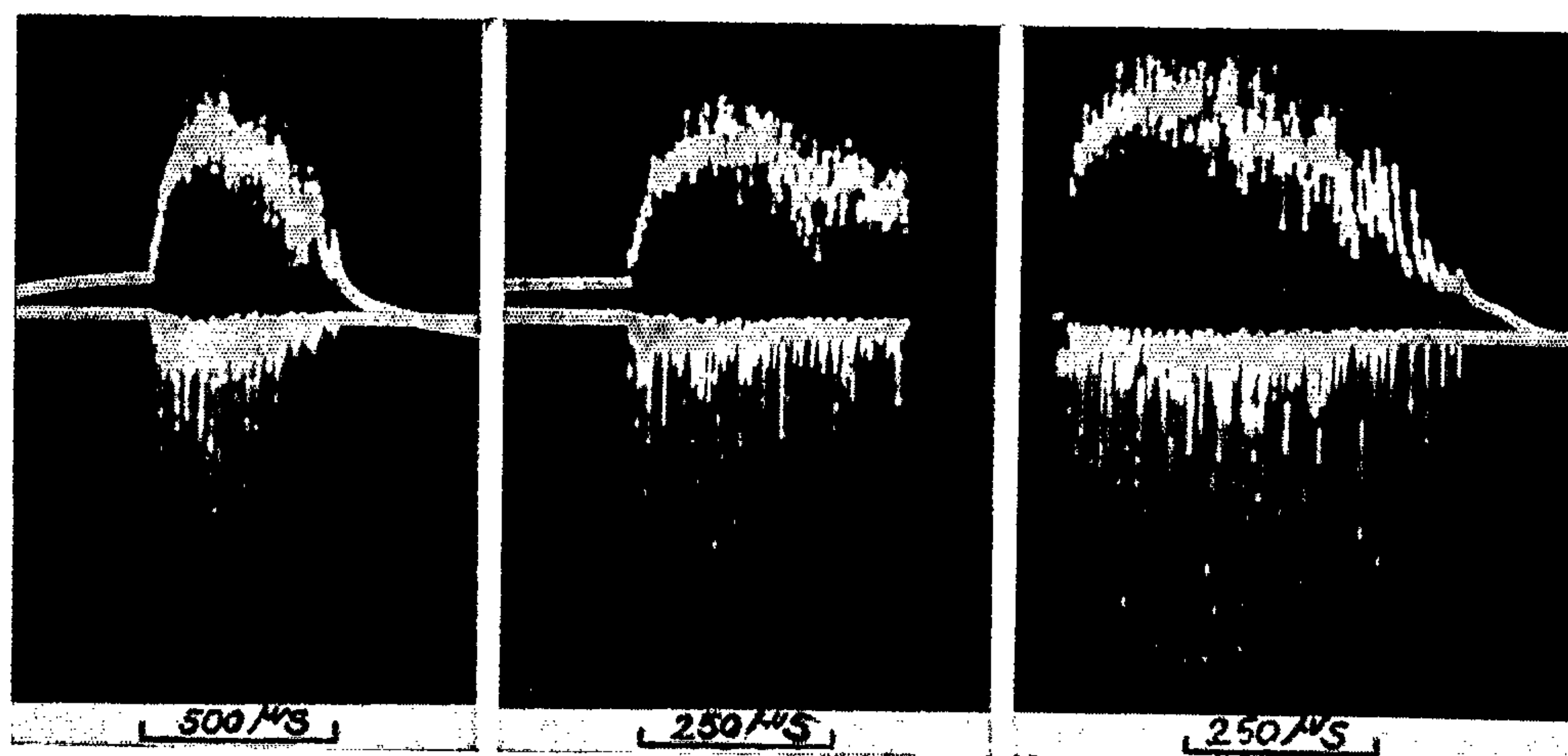
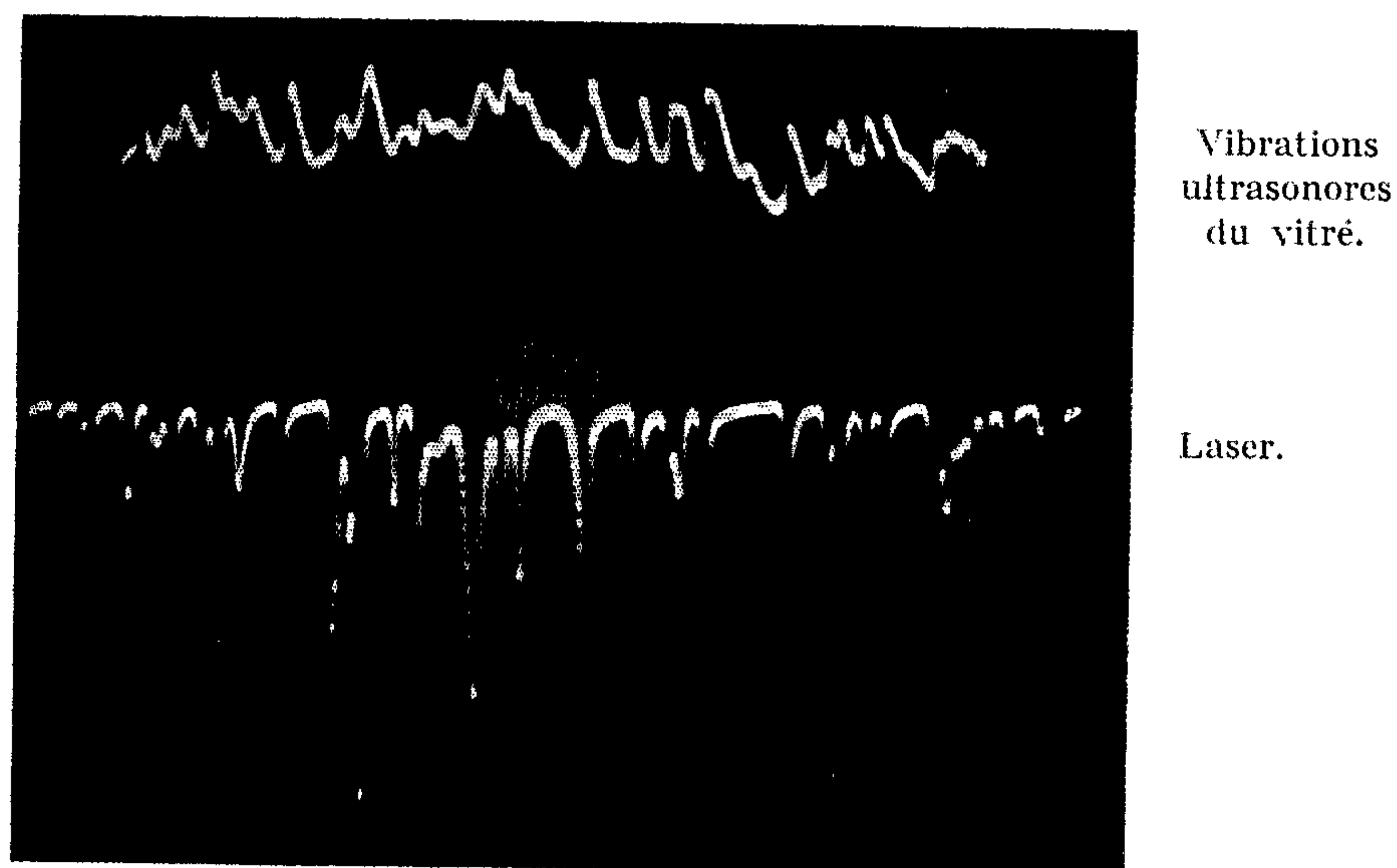


Fig. 2. — Totalité. Fig. 3. — Début. Fig. 4. — Fin.
Trace supérieure : Ultrasons générés en plein vitré.
Trace inférieure : Impulsions laser.



Vibrations ultrasonores du vitré.

Laser.

Fig. 5. — Observer des iimpulsions ultrasonores d'une durée voisne de 1 μs et leur corrélation dans le temps avec les impulsions laser.

sur ces photographies une corrélation quasi parfaite entre la cause (impulsions laser) et l'effet (vibration ultrasonore du milieu vitréen). L'effet de cavitation permettrait d'interpréter la formation de ces bulles.

En ce qui concerne les coagulations localisées à la surface du vitré, il s'agit évidemment d'un effet thermique dont l'interprétation est malaisée compte tenu de la parfaite transparence optique du milieu vitréen à la radiation du laser (6943 Å). Une interprétation peut être tentée, soit à partir d'échauffements localisés produits par les ultrasons, soit par des considérations d'optique non linéaire, soit encore à partir d'un mécanisme déjà proposé (4) par l'un des auteurs.

Des expériences en cours permettront de préciser ultérieurement l'aspect quantitatif des observations signalées ci-dessus.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) N. S. Kapany, N. A. Peppers, H. C. Zweng et M. Flock, *Nature*, 199, 1963, p. 146-149.

(2) M. Marchal, M. Bruma et M. Velghe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 465.

(3) Oscillographe Philips PM 3230.

(4) M. Bruma, *Optical Society of America*, Spring Meeting, April 1-3, 1964, Washington D. C.

(*Hôpital Tenon, Paris,*
et *Laboratoire du Laser C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE ALIMENTAIRE. — *Protection des protéines alimentaires contre la désamination bactérienne au niveau du rumen. Études en rumen artificiel.* Note (*) de Mlle **Françoise Leroy**, MM. **S. Zelmen Zelter** et **André C. François**, transmise par M. Georges Champetier.

L'incorporation d'un ellagitanin spécial (E. T. S.) aux taux de 13 et 23 % de la matière sèche, protège efficacement les protéines de tourteaux d'arachide et de soja contre la désamination bactérienne dans le rumen. Un taux de 13 % suffit pour inhiber radicalement en rumen artificiel le processus désaminant sans affecter le pouvoir cellulolytique des microorganismes et le dédoublement *in vitro* par la pepsine et la trypsine des complexes azotés.

Chez le Ruminant l'efficacité azotée dépend essentiellement des mécanismes intervenant dans la panse : la désamination des protéines alimentaires par les microorganismes, l'impossibilité pour ces derniers d'utiliser pour leur protéogenèse la totalité de l'ammoniaque lorsque les quantités engendrées par protéolyse dépassent leurs capacités anaboliques, la perte azotée qui découle pour l'organisme de l'élimination de ce métabolite en excès à l'état d'urée.

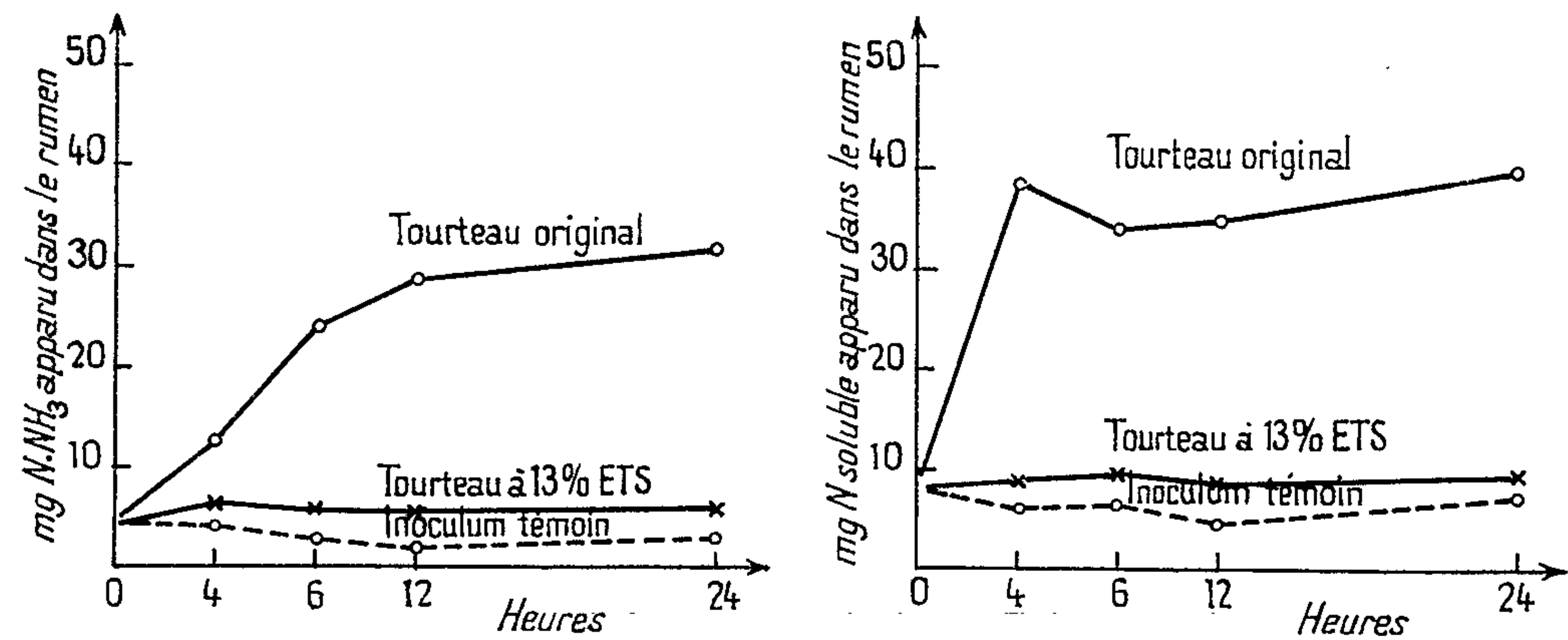
Il existe une relation étroite entre propriétés physicochimiques des protéines consommées, ammoniogenèse bactérienne dans la panse et rétention azotée [(1) à (6)]. En éludant l'intervention microbienne, l'administration directe de caséine dans le duodénum, améliore remarquablement le bilan azoté (2). L'insolubilisation des protéines de caséine ou d'arachide par un chauffage intensif réduit l'ammoniogenèse [(3), (7)], mais risque de les dénaturer et d'abaisser leur utilisation digestive et métabolique.

Une insolubilisation par des tanins éviterait peut-être cet inconvénient. Mais les tanins catéchiques ne sont pas hydrolysables. Les vacuoles de la plupart des fruits en contiendraient (8); leurs complexes azotés sont indissociables par les enzymes protéolytiques du tractus digestif : ceux des marcs de pomme (9) sont totalement indigestibles (10). Les tanins galliques qui sont hydrolysables ne posséderaient pas ce défaut, leurs tannates étant dédoublés dans le tube digestif (11). Un traitement par un ellagitanin (structure pyrogallique) pourrait protéger les protéines contre la désamination bactérienne dans le rumen, à la condition que l'activité cellulolytique *in situ* des microorganismes et l'accessibilité des protéines aux enzymes protéolytiques des compartiments ultérieurs du tube digestif n'en soient pas perturbées.

Pour vérifier notre hypothèse, une préparation spéciale de tanin végétal (E. T. S.) est incorporée en solution aqueuse selon une technique particulière aux taux de 13 et 23 % de la matière sèche dans cinq tourteaux d'arachide et six de soja d'origines diverses. Une quantité identique d'eau est ajoutée à des témoins. Les mélanges séchés à basse température sont comparés aux produits originaux. L'effet de ces traitements sur le pouvoir

désaminant et cellulolytique de la microflore est étudié en rumen artificiel ([12]), et l'accessibilité de ces complexes aux enzymes protéolytiques (pepsine + trypsine) évaluée *in vitro* selon la méthode classique.

Les techniques de dosage de N—NH_3, N soluble total et cellulose sont signalées ailleurs ([6]). Chaque essai est effectué avec des quantités isoazotées et isocellulosiques; il comporte un minimum de deux répétitions.



L'étude cinétique de la protéolyse d'un tourteau d'arachide (*fig.* 1) confirme que les microorganismes du rumen du mouton désaminent très rapidement et très fortement ces protéines non protégées. Le phénomène plafonne après 12 h de séjour en rumen artificiel : sur 51 mg d'azote total de tourteau ajouté à l'inoculum, qui en apporte 18,5 dont 4,4 de N—NH_3, on retrouve 35 mg d'azote soluble dont 29 de N—NH_3; une quantité isoazotée de tourteau à 13 % de tanin en produit respectivement 9 et 6 mg; l'inoculum incubé seul (témoin) en contient 5 et 2 mg. Le traitement au tanin inhibe donc radicalement les actions protéolytiques bactériennes.

TABLEAU I.

Effet du tanin sur la dégradation bactérienne de l'azote en rumen artificiel après 15 h *de digestion en présence d'inoculum de panse de mouton*
(résultats en % de N total).

	Valeurs brutes.		Valeurs corrigées d'après témoin (inoculum seul).	
	N—NH_3.	N soluble non ammoniacal.	N—NH_3.	N soluble non ammoniacal.
T. arachide original ([a*])	63,2 ± 7,4	17,4 ± 6,2	48,5 ± 5,8	11,5 ± 4,9
id. + eau ([a*])	60,6 ± 10,6	15,7 ± 5,5	46,8 ± 7,7	9,7 ± 4,1
+ id. + 13 % E. S. T. ([b*]) ..	13,0 ± 4,1	7,8 ± 2,7	0,4 ± 0,5	0,3 ± 0,8
+ id. + 23 % E. S. T. ([b*]) ..	8,3 ± 2,2	4,7 ± 1,5	0,0	0,0
T. soja original ([c*])	40,9 ± 10,6	11,3 ± 2,2	25,3 ± 11,0	3,7 ± 2,2
id. + eau ([c*])	41,0 ± 10,0	12,4 ± 3,5	25,0 ± 10,1	5,3 ± 3,5
+ id. + 13 % E. S. T. ([d*]) ..	10,2 ± 1,8	8,1 ± 1,7	0,0	0,0
+ id. + 23 % E. S. T. ([d*]) ..	9,3 ± 1,9	6,4 ± 1,1	0,0	0,0

(*) Les traitements désignés par la même lettre ne diffèrent pas significativement au seuil de $P < 0,01$ %.

Les données brutes et corrigées enregistrées pour tous les tourteaux d'arachide et de soja étudiés (tableau I) corroborent parfaitement ces constatations. Les taux moyens corrigés d'azote désaminé en ammoniaque et d'azote soluble non ammoniacal sont de 48,5 et 11,5 % pour les arachides et de 25,3 et 3,7 % pour les sojas originaux. Le traitement à l'eau n'abaisse guère ces taux; l'incorporation de 13 ou 23 % de tanin les réduit à zéro. Les différences sont très hautement significatives ($P < 0{,}001$ %) entre produits originaux ou traités à l'eau, et produits protégés par du tanin. Les taux de 13 et 23 % de tanin possèdent une efficacité similaire. Un essai préliminaire a prouvé l'insuffisance de 6 %.

Le tanin expérimenté ne paraît pas affecter le pouvoir cellulolytique de la microflore sur la cellulose de foin de luzerne (tableau II *a*); en présence d'arachide non protégé, la cellulolyse est améliorée d'environ 6 %, alors qu'un apport d'urée pour accroître l'ammoniaque disponible dans le milieu comportant le tourteau protégé ne la stimule pas.

TABLEAU II.

Tests de cellulolyse en rumen artificiel (24 h) et de solubilité enzymatique in vitro *(pepsine + trypsine) de l'azote.*

a. Cellulolyse.

	F. de luz.	F. de luz. + ara. non t.	F. de luz. + ara. t. 13 %.	F. de luz. + ara. t. 13 % + urée.
Taux de cellulolyse (%)	42,9 ± 1,1	45,6 ± 1,0	43,6 ± 1,0	43,9 ± 1,5
mg $N—NH_3$ en fin d'incubation	16,4	24,6	18,0	30,7
$N—NH_3$ % de matière sèche de substrat	1,1	1,6	1,1	1,9

b. Solubilité enzymatique de l'azote.

	Tourt. original ([a] *).	+ eau ([b] *).	+ eau + 13 % E. T. S. ([b] *).	+ eau + 23 % E. T. S. ([b] *).
Arachide	99,9 ± 0,0	94,0 ± 3,8	93,5 ± 5,1	90,2 ± 4,6
Soja	99,9 ± 0,0	92,6 ± 2,9	89,4 ± 3,2	90,5 ± 5,9

(*) Les traitements désignés par la même lettre ne sont pas significativement différents au seuil de $P < 0{,}01$ %.

Le seul séchage d'un tourteau traité à l'eau déprime la digestion enzymatique *in vitro* des protéines d'environ 6 % ($P < 0{,}001$). L'adjonction de tanin, quel qu'en soit le taux n'aggrave pas cette dépression (tableau II *b*).

Des mesures d'ammoniogenèse effectuées actuellement par certains d'entre nous sur moutons pourvus de fistules de rumen seront confrontées avec des bilans d'azote sur agneaux. Elles semblent recouper nos résultats en rumen artificiel, et confirmer les propriétés protectrices de l'E. T. S. contre la désamination bactérienne. Ces études *in vivo* permettront de dire si cette protection ne modifie pas l'utilisation digestive et métabolique de la ration alimentaire, donc si elle est bénéfique au ruminant.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) M. I. Chalmers, D. P. Cuthbertson et R. L. M. Synge, *J. Agric. Sc.*, 44, 1954, p. 254-262.

(2) M. I. Chalmers et R. L. M. Synge, *J. Agric. Sc.*, 44, 1954, p. 264-269.

(3) E. F. Annison, M. I. Chalmers et S. B. M. Marshall, *J. Agric. Sc.*, 44, 1954, p. 270-273.

(4) F. U. Gray et A. F. Pilgrim, *Nature*, 178, 1956, p. 94.

(5) F. U. Gray, A. A. Pilgrim et R. A. Willer, *Brit. J. Nutrition*, 12, 1958, p. 413.

(6) S. Z. Zelter et F. Leroy, *Ann. Zoot.*, 7, 1958, p. 173-183.

(7) J. B. Jayasinghe, *Ph. D. Thesis*, University of Aberdeen, 1958.

(8) R. Ulrich, *La vie des fruits*, Masson, Paris, 1952, p. 128-132.

(9) G. Warcollier, *Cidrerie*, Baillerie, Paris, 1928, p. 46-54.

(10) G. Charlet-Lery, A. M. Leroy et S. Z. Zelter, *Ann. Zoot.*, 4, 1955, p. 321-332.

(11) P. N. Leech, *J. Amer. Med. Assoc.*, 75, 1920, p. 1120-1124.

(12) J. L. Tisserand et S. Z. Zelter, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1964 (sous presse).

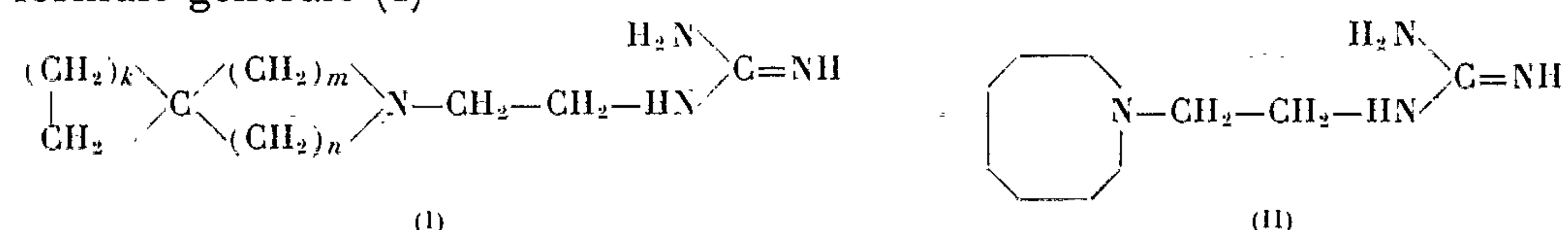
(*Laboratoire de Recherches*
sur la Conservation et l'efficacité des aliments, I.N.R.A.
16, *rue Claude-Bernard, Paris*, 5e.)

PHARMACOLOGIE. — *Sur les propriétés pharmacologiques de quelques N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes.* Note (*) de MM. **René Giudicelli**, **Henry Najer**, Mlle **Monique Sarret** et Mme **Monique Prouteau**, présentée par M. Léon Binet.

Cinq des N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes examinés provoquent, chez l'animal, les effets caractéristiques de la guanéthidine. L'un d'eux, le N-β-guanidinoéthyl-aza-6 spiro-[2.5] octane (L. D. 3598), possède une activité le plus souvent supérieure à celle de cette dernière.

Les auteurs constatent que, dans la série étudiée, la règle énoncée par E. Schlittler, J. Druey et A. Marxer (1), selon laquelle les composés comportant un azacycle à 8 atomes, sont les plus actifs, n'est que partiellement vérifiée.

Nous avons préparé [(2), (3)] les N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes de formule générale (I)



pour lesquels les valeurs de k, m et n, figurent dans le tableau I ci-après

Tableau I.

Nos conventionnels.	k.	m.	n.
L. D. 3939	2	1	1
L. D. 3938	3	1	1
L. D. 3940	4	1	1
L. D. 3937	2	2	1
L. D. 3933	3	2	1
L. D. 3934	4	2	1
L. D. 3598	1	2	2
L. D. 3932	2	2	2
L. D. 3597	3	2	2
L. D. 3930	4	2	2

Dans la présente Note, nous décrivons quelques propriétés pharmacologiques de ces dérivés et comparons leur activité à celle de la guanéthidine, avec laquelle ils présentent certaines analogies de structure.

Dans tous nos essais, les composés (I) et la guanéthidine ont été administrés par voie intraveineuse sous forme de sels solubles dans l'eau; les doses indiquées sont exprimées en base.

Un test de triage a permis de retenir les composés (I) qui provoquent, comme la guanéthidine, le relâchement de la membrane nictitante.

La réponse a été positive pour cinq d'entre eux : L. D. 3939, L. D. 3937, L. D. 3933, L. D. 3598, L. D. 3932; elle se déclenche en 1 h 30 mn à 3 h, atteint son maximum en 5 h environ, présente une durée variable, qui ne

dépasse 72 h que pour le L. D. 3937, le L. D. 3598 et la guanéthidine, et s'accompagne d'une mydriase dont l'intensité et la durée vont généralement de pair avec le degré de relâchement de la membrane.

Les cinq dérivés ainsi sélectionnés possèdent les principales propriétés de la guanéthidine.

Nous rapportons, ci-après, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec le N-β-guanidinoéthyl aza-6 spiro-[2.5] octane (L. D. 3598) qui, seul, parmi les nouveaux dérivés, exerce, dans les 8 h qui suivent son administration, des effets en général supérieurs à ceux de la guanéthidine.

Chez le Chien et chez le Chat normotendus et anesthésiés au chloralose ou au nembutal, le L. D. 3598 provoque une chute immédiate et brève de la pression artérielle (20 à 50 mm de mercure) puis une hypertension avec tachycardie. Cette hypertension est variable en intensité (20 à 80 mm de mercure) et en durée (20 à 45 mn). Vingt minutes après l'injection de L. D. 3598, on constate que les effets presseurs de l'adrénaline et de la noradrénaline sont fortement potentialisés.

Chez le Chien, on observe, en outre, une très forte inhibition ou la suppression de l'hypertension réflexe consécutive, soit à l'occlusion des carotides, soit à l'excitation du bout central du pneumogastrique, l'hypertension pouvant, dans ce dernier cas, faire parfois place à une hypotension.

Chez le Chat, cette première injection de L. D. 3598 s'accompagne de mydriase et d'effets caractéristiques au niveau de la membrane nictitante : contraction prolongée, intense potentialisation des effets des catécholamines, inhibition de ceux des excitations pré- et postganglionnaires du sympathique cervical.

Chez le Chien et le Chat, la répétition des injections de 0,005 g/kg de L. D. 3598 à intervalles de 2 h, permet d'observer le maintien ou même l'accentuation de l'hypotension artérielle initiale et l'atténuation progressive de l'hypertension secondaire. Par contre, la potentialisation des effets des catécholamines et l'inhibition du réflexe carotidien restent identiques, cette dernière pouvant parfois s'accentuer pour devenir totale. Enfin, les effets presseurs de la *d*-amphétamine sont fortement diminués.

L'injection intraveineuse préalable de phentolamine ou d'yohimbine à doses suffisantes pour inverser l'hypertension adrénalinique et abolir celle due à la noradrénaline, réduit fortement ou supprime l'hypertension artérielle et la contraction de la membrane nictitante provoquées par le L. D. 3598. Mais celui-ci s'oppose à son tour à l'action des deux sympatholytiques puisque, après injection de ce composé, l'adrénaline et la noradrénaline tendent à exercer à nouveau leurs effets habituels.

De plus, l'administration de phentolamine met fin brutalement, chez le Chien et le Lapin, à l'hypertension artérielle et, chez le Lapin, à l'hypertonie utérine consécutives à l'injection du L. D. 3598.

Les phénomènes décrits ci-dessus ont pu être reproduits avec les quatre homologues du L. D. 3598, les différences notées étant seulement d'ordre quantitatif.

Toutes ces observations suggèrent que les N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes agissent suivant le mécanisme proposé pour la guanéthidine en libérant des catécholamines à partir de certains de leurs dépôts.

Des expériences croisées, au cours desquelles ont été comparées, chez le Chien et le Chat anesthésiés, l'hypertension artérielle, la contraction de la membrane nictitante et l'inhibition du réflexe carotidien, observées pendant les 8 h consécutives à l'administration alternée de guanéthidine et de l'un des cinq N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes, ont permis de classer ces substances dans l'ordre décroissant d'activité suivant :

L. D. 3598 $\geqq$ Guanéthidine $>$ L. D. 3937 $>$ L. D. 3932 $>$ L. D. 3933 $\geqq$ L. D. 3939.

En confrontant ce classement avec la structure des molécules étudiées, on constate que l'azacycle des trois composés les plus actifs renferme 8 atomes, tandis que celui des trois autres en contient respectivement 9, 9 ou 7.

Ceci est en accord avec la règle énoncée récemment par E. Schlittler, J. Druey et A. Marxer (1) à propos des rapports entre structure et activité des analogues de la guanéthidine, règle selon laquelle les composés les plus actifs possèdent un azacycle de 8 atomes relié par un groupement $—CH_2—CH_2—$ à un reste de guanidine non substituée.

Cependant, il faut souligner que, parmi les composés (I), le L. D. 3938, dont l'azaspirocycle contient pourtant 8 atomes possède une activité très inférieure à celle des dérivés pour lesquels ce cycle renferme 9 (L. D. 3932 et L. D. 3933) ou 7 (L. D. 3939) atomes, ce qui est en désaccord avec la règle rappelée ci-dessus.

Nous nous proposons, dans un prochain travail, d'évaluer quantitativement les N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes (I) par rapport à la guanéthidine et de dégager les règles qui, dans cette série, président aux rapports entre constitution chimique et action pharmacologique.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) E. Schlittler, J. Druey et A. Marxer, *Progrès des Recherches pharmaceutiques*, Birkhaüser, Bâle, 4, 1962, p. 295.

(2) H. Najer, R. Giudicelli et J. Sette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 (sous presse).

(3) H. Najer, R. Giudicelli, J. Sette et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 (sous presse).

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Culture de* Trypanosoma gambiense *en milieu semi-synthétique. Rôle de la glucose-6-phosphate-déshydrogénase.* Note (*) de M[lle] **Huguette Fromentin** et M. **André Dodin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le milieu synthétique de Parker dans lequel ont séjourné des globules rouges provenant d'un sang normal permet la culture de *T. gambiense*.

Par contre, cette culture est négative si les hématies sont déficientes en glucose-6-phosphate-déshydrogénase.

L'adjonction de glucose-6-phosphate au milieu, simultanément au séjour des globules rouges normaux, permet une culture plus abondante des Trypanosomes.

Nous avons montré précédemment ([1]) que la culture de *Trypanosoma gambiense* est possible dans le milieu de Parker (199) en l'absence de sérum et d'éléments figurés du sang; il suffit, en effet, de faire séjourner des hématies (Rats, Lapins, Hommes) pendant 18 à 24 h à 37°C dans le milieu synthétique pour que la multiplication des Trypanosomes devienne possible.

Dans le but de connaître quels composants des hématies, outre l'hématine, étaient indispensables pour permettre la culture, nous avons recherché le rôle de la glucose-6-phosphate-déshydrogénase (G-6-P-D).

Après prélèvement sur anticoagulant, les hématies sont lavées en eau physiologique et un nombre constant de globules rouges (250 000 000 au millilitre) sont mis en suspension dans de l'eau physiologique bicarbonatée, puis portée 18 h à l'étuve à 37°C.

A la sortie de l'étuve, le milieu est décanté après centrifugation douce afin d'éliminer les hématies. Il est complété en sels, glucose, acides aminés et vitamines pour reconstituer le 199; le pH est ajusté à 7,2.

La souche de culture est *Trypanosoma gambiense* « Éliane », isolée au laboratoire en 1952.

Les inoculums contiennent 300 000 Trypanosomes sous le volume de 0,1 ml de liquide de Hanks. Les cultures sont maintenues à 28°C.

Les numérations de Flagellés après ensemencement sont effectuées à l'optimum de la croissance, situé entre le 5[e] et le 8[e] jour, sur un mélange de trois tubes.

1° Trois échantillons A, B et C de sang déficient en G-6-P-D et provenant de trois jeunes Malgaches ont été utilisés.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Échantillon A : Examen de la culture au 5[e] jour, négatif;

Échantillon B : Examen de la culture au 7[e] jour, négatif;

Échantillon C : Examen de la culture au 5[e] jour, négatif.

La survie et la multiplication des Trypanosomes ont été impossibles dans ces milieux.

2° Afin de confirmer le rôle ainsi mis en évidence de la G-6-P-D nous avons poursuivi l'expérience en ajoutant du glucose-6-phosphate (G-6-P) à l'eau physiologique bicarbonatée, au moment du séjour des globules rouges et avant reconstitution du 199.

Les hématies proviennent, d'une part des trois échantillons de sang humain déficient en G-6-P-D et, d'autre part, de rats albinos sains.

La solution mère de G-6-P est à 1 % en eau physiologique bicarbonatée. Les dilutions utilisées sont les suivantes :

Série 1 : 0,1 ml de la solution mère dans 10 ml de milieu;

Série 2 : 0,1 ml de la solution mère au 1/10e dans 10 ml de milieu;

Série 3 : 0,1 ml de la solution mère au 1/100e dans 10 ml de milieu;

Série 4 : milieu témoin dans lequel il n'a pas été ajouté de G-6-P.

a. En ce qui concerne l'échantillon C, l'adjonction de G-6-P dans les séries 1, 2 et 3 a provoqué l'hémolyse des hématies; nous avons dû ajouter un témoin hémoglobine (série 5), ainsi préparé : après avoir hémolysé des hématies humaines et éliminé les stroma globulaires, la densité optique de ce témoin ainsi que celle des quatre séries de milieux de l'échantillon C, a été mesurée au spectrophotomètre, à la longueur d'onde de 541 mμ et le témoin hémoglobine a été ajusté à la densité optique la plus forte, soit 0,1.

Le tableau I donne les résultats d'ensemble pour les trois échantillons.

TABLEAU I.

Culture de T. gambiense *dans des milieux où ont séjourné des hématies humaines déficientes en* G-6-P-D (séries 1, 2 et 3 en présence de G-6-P; série 4 sans G-6-P). Série 5 témoin hémoglobine pour l'échantillon C seulement.

	Série 1.	Série 2	Série 3.	Séris 4.	Série 5.
Échantillon A :					
Numération, 5e jour en T/ml (*)...	0	0	0	0	–
Échantillon B :					
Numération, 5e jour en T/ml (*)...	0	0	0	0	–
Échantillon C :					
Numération, 5e jour en T/ml (*)...	111 000	125 000	82 500	0	2 350 000
Pourcentage comparé (**)	4,7	5,3	3,5	0	100
Densité optique à 541 mμ avant ensemencement	0,101	0,700	0,095	0,000	0,100

(*) Nombre de T. par millilitre de milieu.

(**) Nombre de T. trouvés de chacune des séries 1, 2, 3 et 4 par rapport à 100. Trypanosomes dans la série 5.

Les cultures sont négatives pour les trois échantillons A, B et C, déficients en G-6-P-D dans la série 4 (série témoin sans G-6-P); elles sont également négatives dans les séries 1, 2 et 3 des échantillons A et B en présence de G-6-P, tandis qu'elles sont légèrement positives dans les trois séries correspondantes de l'échantillon C.

Cette différence est vraisemblablement due à l'hémolyse produite par le glucose-6-phosphate pour le seul échantillon C.

Il faut encore souligner qu'à densité optique égale, on obtient dans la série 5 (témoin hémoglobine pour l'échantillon C) une culture 20 fois plus abondante que dans la série 1.

b. Trois essais ont été effectués avec les hématies normales de rats. Les résultats sont donnés dans le tableau II; y sont indiqués le nombre de Trypanosomes par millilitre de milieu pour chacune des quatre séries ainsi que le nombre de Trypanosomes trouvé dans chacune des séries 1, 2 et 3 par rapport à 100 Trypanosomes de la série 4.

TABLEAU II.

Culture de T. gambiense *dans le milieu* 199 *ayant contenu des hématies de rats pendant* 18 h *à* 37°C.
Les séries 1, 2 et 3 ont reçu du G-6-P.

		Série 1.	Série 2.	Série 3.	Série 4 (témoin).
1re expér.	Numération, 6e jour en T/ml...	2 240 000	2 400 000	2 960 000	1 780 000
	Pourcentage comparé	125	134	166	100
2e expér.	Numération, 6e jour en T/ml...	–	750 000	1 470 000	736 000
	Pourcentage comparé	–	102	200	100
3e expér.	Numération, 5e jour en T/ml...	–	2 040 000	1 965 000	1 370 000
	Pourcentage comparé	–	148	143	100

L'adjonction de G-6-P au milieu, simultanément au séjour des globules rouges normaux, favorise donc la multiplication des Trypanosomes dans le milieu après reconstitution du 199. Cette adjonction n'est cependant pas suffisante en l'absence de G-6-P-D des hématies.

Conclusion. — Il semble exister un rapport entre la présence de glucose-6-phosphate-déshydrogénase dans les hématies utilisées pour la préparation du milieu semi-synthétique et la multiplication de *Trypanosoma gambiense* dans ce milieu.

(*) Séance du 10 août 1964.
(1) A. DODIN et H. FROMENTIN, *Bull. Soc. Path. exot.*, 55, 1962, p. 797-804.

(*Instituts Pasteur hors métropole, Paris* et *Institut Pasteur, Madagascar.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 AOUT 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. **Marc Salesse** adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux en 1963.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Marina Romea (Ravenne) le 24 août 1964, de M. **Umberto d'Ancona**, Correspondant pour la Section de Zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique sera déposée en l'une des prochaines séances.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sur la distributivité des foncteurs* $\varprojlim$ *par rapport aux* $\varinjlim$ *dans les catégories des faisceaux* (topos).

Note (*) de M. **Jan-Erik Roos**, transmise par M. Jean Leray.

Pour abréger l'exposition qui suit, nous disons qu'un site (C, J) avec une topologie moins fine que la topologie canonique est un *site standard*.

Définition 2. — *Soit D une catégorie et* $\mathrm{P} \xrightarrow{f} \mathrm{A}$ *un épimorphisme dans D. Nous dirons que f est un effacement projectif de* A *dans D, si pour chaque épimorphisme* $\mathrm{F} \to \mathrm{G}$ *et pour chaque morphisme* $\mathrm{A} \to \mathrm{G}$ *il existe une factorisation*

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{F} & \longrightarrow & \mathrm{G} \\ \uparrow & & \uparrow \\ \mathrm{P} & \xrightarrow{f} & \mathrm{A} \end{array}$$

Théorème 2. — *Soit* $(C, \mathrm{J}) \in U$ *un site standard. Les conditions suivantes sur* (C, J) *sont équivalentes :*

(i) *Dans* $\tilde{C}$ *chaque U-produit d'épimorphismes est encore un épimorphisme;*

(ii) *Chaque* $\mathrm{V} \in \mathrm{Ob}\,(C)$ *admet un crible couvrant* R_{V}' *tel que*

$$\coprod_{\mathrm{W/V} \in \mathrm{R}_{\mathrm{V}}'} h_{\mathrm{W}} \to h_{\mathrm{V}} \qquad \left(\coprod \text{ dans } \tilde{C}\right)$$

soit un effacement projectif de h_{V} *dans* $\tilde{C}$;

(iii) *Chaque objet de* $\tilde{C}$ *admet un effacement projectif.*

Démonstration. — Montrons que (i) $\Rightarrow$ (ii) et considérons pour cela d'abord une famille d'épimorphismes $\{\mathrm{F}_\alpha \xrightarrow{\varphi_\alpha} \mathrm{G}_\alpha\}_{\alpha \in \mathrm{J}}$, où $\mathrm{J} \in U$. Soit $\mathrm{Im}_p \varphi_\alpha$ l'image de φ_α dans le sens des préfaisceaux. Nous obtenons un diagramme commutatif dans $\hat{C}$

$$\begin{array}{ccc} \prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{F}_\alpha & \xrightarrow{\prod \varphi_\alpha} & \prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{G}_\alpha \\ & \searrow \quad \nearrow \text{mono} & \\ & \prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{Im}_p \varphi_\alpha & \end{array}$$

où nous avons explicité qu'un produit de monomorphismes est encore un monomorphisme. Comme $\prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \varphi_\alpha$ est un épimorphisme dans $\tilde{C}$ par hypothèse, il résulte de ce diagramme que le sous-préfaisceau *séparé* $\prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{Im}_p \varphi_\alpha$ de $\prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{G}_\alpha$ admet comme faisceau associé $\prod_{\alpha \in \mathrm{J}} \mathrm{G}_\alpha$.

Nous obtenons donc un isomorphisme

$$(1)\qquad \varinjlim_{R\in J(V)} \coprod_{\alpha\in J} \mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R, \mathrm{Im}_p \varphi_\alpha) \xrightarrow{\sim} \coprod_{\alpha\in J} G_\alpha(V).$$

Nous allons utiliser cette formule pour une nouvelle famille d'épimorphismes $\{\psi_\gamma\}_{\gamma\in J^*\in U}$ construite à partir de $\{\varphi_\alpha\}_{\alpha\in J}$ de la manière suivante : Posons $J^* = \coprod_{\alpha\in J} G_\alpha(V)$. Comme $J\in U$ et comme les G_α sont des faisceaux de U-ensembles [donc $G_\alpha(V)\in U$], il en résulte bien que $J^*\in U$. Soit maintenant $\gamma = (\alpha, \xi_\alpha)$ ($\alpha\in J$, $\xi_\alpha\in G_\alpha(V)$) un élément de J^*, et posons $\psi_\gamma = \varphi_\alpha$ [et $G_\gamma = G_\alpha$, etc.]. Si nous appliquons (1) à cette famille, le résultat devient

$$(2)\qquad \varinjlim_{R\in J(V)} \coprod_{\gamma\in J^*} \mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R, \mathrm{Im}_p \psi_\gamma) \xrightarrow{\sim} \coprod_{\gamma\in J^*} G_\gamma(V).$$

Considérons maintenant l'élément $\xi^* = (\xi_\gamma^*) \in \coprod_{\gamma\in J^*} G_\gamma(V)$ défini par $\xi_\gamma^* = \xi_\alpha$ pour $\gamma = (\alpha, \xi_\alpha)$. Il résulte de (2), en vertu des propriétés des limites inductives, qu'il existe un $R^*\in J(V)$ et un élément $\eta^* \in \coprod_{\gamma\in J^*} \mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R^*, \mathrm{Im}_p \psi_\gamma)$ tel que le morphisme évident

$$\coprod_{\gamma\in J^*} \mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R^*, \mathrm{Im}_p \psi_\gamma) \to \coprod_{\gamma\in J^*} G_\gamma(V)$$

applique η^* sur ξ^*. En revenant sur la construction de la famille $\{\psi_\gamma\}$ on voit que ceci signifie que le morphisme naturel

$$(3)\qquad \mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R^*, \mathrm{Im}_p \varphi_\alpha) \to G_\alpha(V)$$

est un épimorphisme pour chaque $\alpha\in J$. Comme G_α est le faisceau associé à son sous-préfaisceau séparé $\mathrm{Im}_p \varphi_\alpha$, ceci signifie simplement que (3) est un *isomorphisme* pour tout $\alpha\in J$. Pour obtenir (ii), nous allons maintenant appliquer ce résultat à la famille suivante d'épimorphismes indexée par $J(V)\in U$: Pour chaque $R\in J(V)$, nous prenons comme φ_R l'épimorphisme naturel $\coprod_{W/V\in R} h_W \to h_V$. Il existe donc un $R_V^*\in J(V)$ tel que pour tout $R\in J(V)$ le morphisme évident

$$\mathrm{Hom}_{\hat{\mathcal{C}}}(R_V^*, \mathrm{Im}_p \varphi_R) \to h_V(V)$$

soit un isomorphisme. Ceci donne, en particulier, une factorisation

$$(4)\qquad \coprod_{W/V\in R} h_W \xrightarrow{\pi_R} \mathrm{Im}_p \varphi_R \longrightarrow h_V. \quad (\text{via } R_V^*)$$

Comme τ_R est un épimorphisme dans la catégorie $\hat{C}$, et comme les h_W sont projectives dans cette catégorie, il résulte de la factorisation (4) que pour chaque $W/V \in R_V^{\cdot}$ il existe une factorisation

$$(5) \qquad \coprod_{W'/V \in R} h_{W'} \xrightarrow{\varphi_R} h_V \quad [R \in J(V) \text{ arbitraire}].$$
$$\nwarrow h_W \nearrow$$

Démontrons maintenant que le $R_V^{\cdot}$ que nous avons obtenu satisfait bien à (ii). Soit donc $F \xrightarrow{\varphi} G$ un épimorphisme dans $\tilde{C}$ et $h_V \xrightarrow{f} G$ un morphisme arbitraire. Nous obtenons par changement de base de φ au moyen de f un épimorphisme $F' \xrightarrow{\varphi'} h_V$ ($F' = F\Pi_G h_V$). Pour démontrer (ii) il suffit de voir que pour tout $W/V \in R_V^{\cdot}$ le morphisme $h_W \to h_V$ se factorise à travers φ'. Mais $\text{Im}_p \varphi'$ est un crible couvrant (appelons-le R) de V, et φ' se factorise donc

$$F' \xrightarrow{\chi_R} R \to h_V,$$

où χ_R est un *épimorphisme de préfaisceaux*. Comme $\coprod^p_{W'/V \in R} h_{W'}$ $\left(\coprod_p \text{ désigne la somme dans } \hat{C}\right)$ est un objet projectif dans $\hat{C}$ il est clair que le morphisme naturel $\coprod^p_{W'/V \in R} h_{W'} \to R$ se factorise à travers χ_R. En passant aux faisceaux associés, nous obtenons donc un diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} F' & \longrightarrow & h_V \\ & \nwarrow \quad \coprod_{W'/V \in R} h_{W'} \quad \nearrow_{\varphi_R} & \end{array}$$

Mais comme chaque $h_W \to h_V$ ($W/V \in R_V^{\cdot}$) se factorise à travers φ_R (5), l'implication (i) $\Rightarrow$ (ii) est démontrée.

Démontrons (ii) $\Rightarrow$ (iii). Soit donc A un objet arbitraire de $\tilde{C}$. Comme les h_W, $W \in C$ sont des générateurs du U-catégorie $\tilde{C}$, il existe des $\{W_\alpha\}_{\alpha \in J \in U}$ dans C et un épimorphisme $\coprod_{\alpha \in J} h_{W_\alpha} \to A$ dans $\tilde{C}$. Maintenant il est facile de voir que le morphisme composé

$$\coprod_{\alpha \in J} \coprod_{W'/W_\alpha \in R^{\cdot}_{W_\alpha}} h_{W'} \to \coprod_{\alpha \in J} h_{W_\alpha} \to A$$

est en effet un effacement projectif de A dans $\tilde{C}$. Quant à l'implication (iii) $\Rightarrow$ (i) on démontre plus généralement que dans toute catégorie D où les objets admettent des effacements projectifs, chaque produit représentable d'épimorphismes est encore un épimorphisme. Soit, en effet, $\{F_\alpha \xrightarrow{\varphi_\alpha} G_\alpha\}_{\alpha \in J}$ une telle famille d'épimorphismes, $P \to \prod_{\alpha \in J} G_\alpha$ un effacement

projectif et $\coprod_{\alpha\in J} G_\alpha \xrightarrow{p_\alpha} G_\alpha$ la projection canonique. Comme φ_α est un épimorphisme, il existe une factorisation $P \xrightarrow{i_\alpha} F_\alpha \xrightarrow{\varphi_\alpha} G_\alpha$ de $P \to \coprod G_\alpha \xrightarrow{p_\alpha} G_\alpha$, d'où par produit une factorisation $P \to \coprod F_\alpha \xrightarrow{\Pi\varphi_\alpha} \coprod G_\alpha$ de $P \xrightarrow{\text{cpl}} \coprod G_\alpha \xrightarrow{\text{Id}} \coprod G_\alpha$, qui démontre bien que $\Pi\varphi_\alpha$ est un épimorphisme, et le théorème 2 est donc complètement démontré.

Le R'_V de la condition (ii) du théorème 2 est « à peu de choses près » un crible couvrant minimal de V. Précisons :

DÉFINITION 3. — *Soit* (C, J) *un site standard.*

a. On dit que $R \in J(V)$ *est un crible de partition de* $V \in Ob(C)$ *s'il existe des sous-faisceaux* $\{R_\alpha\}_{\alpha\in I}$ *de* R *dont* R *est la somme directe dans* $\hat{C}$.

b. Soit $R \in J(V)$. *On dit qu'un crible* R' *est un raffinement par partition de* R, *s'il existe pour chaque* $W/V \in R$ *un crible de partition* R^W *de* W, *tel que* R' *soit engendré par les* $R^W \to W \to V$, $W/V \in R$ [alors $R' \in J(V)$].

Exemple. — Donner un crible de partition de $U \in Ouv(X)$ (X espace topologique), c'est la même chose que de donner une partition de U en ensembles ouverts, d'où la terminologie.

On démontre facilement :

LEMME 1. — *Le* R'_V *de* (ii), *théorème* 2, *est tel que pour tout* $R \in J(V)$ *il existe un raffinement par partition* R'_V *de* R'_V, *plus fin que* R.

THÉORÈME 3. — *Soit* $(C, J) \in U$ *un site standard. Les conditions suivantes sur* (C, J) *sont équivalentes :*

(i) *Dans* $\tilde{C}$ *les U-limites projectives sont distributives par rapport aux U-sommes* [i. e. $\tilde{C}$ vérifie la condition A de (1)];

(ii) *Dans* $\tilde{C}$ *les U-produits sont distributifs par rapport aux U-sommes;*

(iii) *Pour chaque* $V \in Ob(C)$, *il existe* $_V R \in J(V)$ *tel que pour toute U-famille de faisceaux* $\{F_\alpha\}$ *nous avons*

$$\left(\coprod F_\alpha\right)(V) \rightleftarrows \mathrm{Hom}_{\hat{C}}\left({}_V R, \coprod{}_p F_\alpha\right);$$

(iv) *Chaque* $V \in Ob(C)$ *admet un crible couvrant, plus fin que tout crible de partition de* V.

La démonstration est analogue à celle du théorème 2.

Exemple. — Si $X \in U$ est un espace topologique *localement connexe*, alors Ouv (X) vérifie les conditions du théorème 3. On voit, en effet, que les composantes connexes d'un $U \in Ouv(X)$ définissent un recouvrement ouvert de U dont le crible associé est plus fin que tout crible de partition de U. Nous revenons sur cet exemple dans la Note suivante.

Fin de la démonstration du théorème 1 *de* (1). — Il reste à voir que (ii) $\Rightarrow$ (v). Mais grâce au lemme 1, cela résulte des théorèmes 2 et 3.

(*) Séance du 3 août 1964.
(1) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 969.

(*Université de Lund, Suède.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le module de continuité intégral des séries de Fourier à coefficients convexes.* Note (*) de MM. **S. Aljančić** et **M. Tomić**, transmise par M. René Garnier.

Pour les dites séries le module de continuité intégral de la somme est majoré par les coefficients.

Soit $F(x)$ une fonction L^p-intégrable $(1 \leq p \leq \infty)$ et 2π-périodique et soient

$$\omega^p(F;\delta) = \sup_{|t|\leq\delta} \| F(x+t) - F(x) \|_{L^p}$$

et

$$\omega_2^p(F;\delta) = \sup_{|t|\leq\delta} \| F(x+t) + F(x-t) - 2F(x) \|_{L^p}$$

ses modules de continuité intégraux du premier, respectivement du second ordre.

Si $F(x) \in L$, H. Lebesgue [1] a déjà démontré que les coefficients de Fourier a_n et b_n de $F(x)$ satisfont à

$$(1) \qquad |a_n|, |b_n| \leq \frac{1}{2\pi}\omega^1\left(F; \frac{\pi}{n}\right).$$

Dans cette Note nous allons montrer que, inversement, sous des conditions appropriées, le module de continuité intégrale $\omega^1(F; \pi/n)$ est majoré par les coefficients d'ordre n.

Théorème 1. — *Supposons que la fonction* $\mu(x)$ $(x \geq 0)$ *satisfasse aux conditions suivantes* [2] :

(i) $0 < \mu(x) \downarrow 0$ *lorsque* $x \to +\infty$;

(ii) $\mu(x)$ *est convexe;*

(iii) $\int_1^x \mu(t)\,dt = O[x\mu(x)]$.

Alors

$$(2) \qquad f(x) = \frac{1}{2}\mu_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n \cos nx \qquad [\mu_n = \mu(n)]$$

est une fonction L-*intégrable dans* $(0, \pi)$ *et*

$$(3) \qquad \omega^1\left(f; \frac{\pi}{n}\right) = O(\mu_n).$$

Remarques. — 1.1. Les conditions du théorème 1 étant satisfaites, de (1) et (3) résulte

$$0 < C_1\mu_n < \omega^1\left(f; \frac{\pi}{n}\right) < C_2\mu_n.$$

1.2. La condition (iii) sera bien satisfaite si : (iii′) il existe un nombre $\beta (0 < \beta < 1)$ tel que $x^\beta\mu(x) \uparrow$. De $x\mu(x) \uparrow$ résulte seulement

$\omega^1(f; \pi/n) = O(\mu_n \log n)$ et cette évaluation est la meilleure possible car, d'après A. Zygmund [3], si $f_1(x) = \sum n^{-1} \cos nx$, on a

$$\omega^1\left(f_1; \frac{\pi}{n}\right) > A n^{-1} \log n.$$

Dans ce cas, c'est le module de continuité intégral du second ordre qu'on peut évaluer par $O(\mu_n)$. Plus généralement, si $\mu(x)$ satisfait à

$$\int_1^x t^{k-1} \mu(t)\, dt = O[x^k \mu(x)],$$

on a

$$\omega_k^1\left(f; \frac{\pi}{n}\right) = O(\mu_n),$$

où ω_k^1 désigne le module de continuité intégrale d'ordre k de $f(x)$.

1.3. On a des résultats semblables dans les espaces $L^p(1 < p \leqq \infty)$.

Le théorème analogue pour la série en sinus exige une condition supplémentaire sur la fonction $\mu(x)$.

Théorème 2. — *Si la fonction* $\mu(x)$ *satisfait aux conditions* (i)-(iii) *du théorème* 1 *et si, en plus,*

(iv) $$\int_x^\infty t^{-1} \mu(t)\, dt = O[\mu(x)],$$

alors

(4) $$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n \sin nx$$

est une fonction L-*intégrable dans* (0, π) *et*

$$\omega^1\left(g; \frac{\pi}{n}\right) = O(\mu_n).$$

Remarques. — 2.1. L'analogue de la remarque 1.1 subsiste.

2.2. La condition (iv) est satisfaite s'il existe un nombre $\gamma\,(0 < \gamma < 1)$ tel que $x^\gamma \mu(x) \downarrow$.

2.3. La démonstration du théorème 2 suit, à peu près, les mêmes lignes que celle du théorème 1. Toutefois, on pourrait déduire le théorème 2 du théorème 1 en appliquant un procédé analogue à celui utilisé par N. K. Bari et S. B. Stečkin [4] dans l'espace C pour obtenir des conditions suffisantes pour lesquelles deux fonctions conjuguées ont le même module de continuité.

Le théorème suivant relie le module de continuité de la résultante avec ceux de ses composantes.

Théorème 3. — *Soit* $F(x) \in L^p(1 \leqq p \leqq \infty)$ *et soit* $G(x) \in L$. *Si l'on pose*

$$H(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} F(x-t)\, G(t)\, dt,$$

alors on a

$$\omega_2^p(\mathrm{H};\delta)\leq 2\omega^p(\mathrm{F};\delta)\,\omega^1(\mathrm{G};\delta).$$

Comme application des théorèmes 1, 2 et 3, on a le

THÉORÈME 4. — *Soient $f(x)$ et $g(x)$ les fonctions définies par* (2) [*respectivement* (4)] *et soit* $\mathrm{F}(x)\in\mathrm{L}^p(1\leq p\leq\infty)$. *Posons*

$$h(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\mathrm{F}(x-t)\,f(t)\,dt\sim\frac{1}{2}\mu_0 a_0+\sum_{n=1}^{\infty}\mu_n(a_n\cos nx+b_n\sin nx)$$

et

$$\tilde{h}(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\mathrm{F}(x-t)\,g(t)\,dt\sim\sum_{n=1}^{\infty}\mu_n(a_n\sin nx-b_n\cos nx).$$

Alors on a

$$\omega_2^p(h;\delta)=\mathrm{O}[\mu(\delta^{-1})\,\omega^p(\mathrm{F};\delta)],$$

si la fonction $\mu(x)$ satisfait aux conditions (i)-(iii) *du théorème* 1. *Sous la condition supplémentaire* (iv) *du théorème* 2 *on a, de même,*

$$\omega_2^p(\tilde{h};\delta)=\mathrm{O}[\mu(\delta^{-1})\,\omega^p(\mathrm{F};\delta)].$$

COROLLAIRE DU THÉORÈME 4. — *Si la fonction $\varphi(x)\downarrow 0$ et s'il existe un nombre $\alpha\,(0<\alpha<1)$ tel que $x^\alpha\varphi(x)\uparrow$, alors de $\omega^p(\mathrm{F};\delta)=\mathrm{O}[\varphi(\delta^{-1})]$ résulte*

(5) $$\omega^p(h;\delta)=\mathrm{O}[\mu(\delta^{-1})\,\varphi(\delta^{-1})],$$

en supposant que la fonction $\mu(x)$ satisfait aux conditions (i), (ii), (iii′) *et si $\alpha+\beta<1$. On a le résultat analogue*

$$\omega^p(\tilde{h};\delta)=\mathrm{O}[\mu(\delta^{-1})\,\varphi(\delta^{-1})]$$

sous la condition supplémentaire (iv).

Le résultat de ce corollaire a été démontré par le premier des auteurs ([5]), en utilisant le procédé de sommation par les moyennes typiques de Riesz, ainsi que les résultats sur l'approximation relatifs à ce procédé. Ici, une application du théorème 4 donne

$$\omega_2^p(h;\delta)=\mathrm{O}[\mu(\delta^{-1})\,\varphi(\delta^{-1})],$$

ce qui est, en vertu de $x^{\alpha+\beta}\mu(x)\varphi(x)\uparrow(0<\alpha+\beta<1)$, équivalent à (5) [([3]), théorème 3].

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) H. LEBESGUE, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 38, 1910, p. 184-210.

([2]) $\mu(x)\downarrow$ respectivement $\mu(x)\uparrow$ signifie que la fonction $\mu(x)$ est décroissante au sens large respectivement croissante au sens large.

([3]) A. ZYGMUND, *Univ. Nac. Tucuman*, A, 7, 1950, p. 259-269.

([4]) N. K. BARI et S. B. STEČKIN, *Trudi Mosk. Mat. obšč.*, 5, 1956, p. 483-522 (en russe).

([5]) S. ALJANČIĆ, *Math. Z.*, 81, 1963, p. 215-222.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les opérateurs de Calderon-Zygmund précisés.* Note de M. **André Unterberger** et Mme **Juliane Bokobza**, transmise par M. Paul Lévy.

Soient X un espace vectoriel de dimension n sur **R**, muni d'une mesure de Lebesgue dx, Ξ son dual, $d\xi$ la mesure de Lebesgue associée à dx sur Ξ, $|x|^2$ une forme quadratique sur X, $|\xi|^2$ la forme associée sur Ξ.

Si l'on choisit une base sur X et sur Ξ la base duale, pour tout multi-indice $p=(p_1, p_2, \ldots, p_n)$, on pose

$$D_x^p=\left(\frac{1}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{p_1}\cdots\left(\frac{1}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial x_n}\right)^{p_n} \quad \text{et} \quad D_\xi^p=\left(\frac{\partial}{\partial\xi_1}\right)^{p_1}\cdots\left(\frac{\partial}{\partial\xi_n}\right)^{p_n}.$$

S(X) désigne l'espace des fonctions C^∞ à décroissance rapide sur X ainsi que toutes leurs dérivées.

Pour tout s réel, $H^s(X)$ est l'espace des distributions tempérées T sur X, dont l'image de Fourier $\hat{T}$ est une fonction sur Ξ telle que $\hat{T}(\xi)(1+|\xi|^2)^{s/2}$ soit dans $L^2(\Xi)$; on peut prendre sur $H^s(X)$ la norme

$$\|T\|_s=\left\|\hat{T}(\xi)(1+|\xi|^2)^{\frac{s}{2}}\right\|_{L^2}.$$

Pour tout ρ réel, $\mathcal{L}(X;\rho)$ désigne l'espace des opérateurs très réguliers qui, pour tout s réel, opèrent de $H^s(X)$ dans $H^{s-\rho}(X)$, soit

$$\mathcal{L}(X;\rho)=\bigcap_s \mathcal{L}(H^s; H^{s-\rho})\cap\mathcal{TR}(X),$$

espace muni de la topologie borne supérieure des topologies induites.

Enfin, $\mathcal{E}(\Sigma;\rho)$ est l'espace des fonctions C^∞ homogènes de degré ρ sur Σ, complémentaire de O dans Ξ, et

$$S(X\times\Sigma;\rho)=S(X)\hat{\otimes}\mathcal{E}(\Sigma;\rho).$$

Pour $\alpha\in S(X)$, (α) désigne l'opérateur de multiplication $T\to\alpha T$. Pour β fonction sur Ξ, $((\beta))$ est l'opérateur (sur les distributions sur X)

$$T\to\overline{\mathcal{F}}(\beta(\mathcal{F}T)).$$

Pour tout ρ réel et tout $k\in\mathbf{N}$, 0_ρ^k est le prolongement à $S(X\times\Sigma;\rho)$ de l'application continue

$$0_\rho^k:\quad S(X)\times\mathcal{E}(\Sigma;\rho)\to\mathcal{L}(X;\rho)$$

définie par

$$0_\rho^k(\alpha,\beta)=(\alpha)\left(\left(\frac{\beta(\xi)}{|\xi|^\rho}(1+|\xi|^{2k})^{\frac{\rho}{2k}}\right)\right).$$

DÉFINITION 1. — L'espace des opérateurs de Calderon-Zygmund sur X d'ordre ρ, précisés à l'ordre k, est l'espace

$$\Gamma^k(X;\rho) = 0^k_\rho(S(X\times\Sigma;\rho)) \oplus 0^k_{\rho-1}(S(X\times\Sigma;\rho-1)) \oplus \ldots \oplus 0^k_{\rho-k+1}(S(X\times\Sigma;\rho-k+1)) \oplus \mathcal{L}(X;\rho-k).$$

On montre que cet espace ne dépend pas de la forme quadratique choisie sur X pour le définir.

Il contient en particulier les opérateurs différentiels d'ordre $\leq \rho$, à coefficients dans S(X).

THÉORÈME 1. — *Si* $\beta \in \mathcal{E}(\Sigma;\rho)$ *et* $\alpha \in S(X)$, *alors*

$$A = \left(\left(\frac{\beta(\xi)}{|\xi|^\rho}(1+|\xi|^{2k})^{\frac{\rho}{2k}}\right)\right)(\alpha) \in \Gamma^k(X;\rho)$$

et

$$A - \sum_{0\leq |r| \leq k-1} \frac{1}{r!} 0^k_{\rho-|r|}(D^r_x\alpha, D^r_\xi\beta) \in \mathcal{L}(X;\rho-k).$$

Il en résulte que la composition des opérateurs envoie $\Gamma^k(X;\rho)\times\Gamma^k(X;\sigma)$ dans $\Gamma^k(X;\rho+\sigma)$ et la transposition envoie $\Gamma^k(X;\rho)$ dans lui-même.

En particulier, $\Gamma^k(X;0)$ est une algèbre d'opérateurs. On peut définir des opérateurs de Calderon-Zygmund précisés à valeurs vectorielles.

DÉFINITION 2. — Si E et F sont deux espaces vectoriels de dimension finie sur C, on pose

$$\Gamma^k(X;\mathcal{L}(E,F);\rho) = \Gamma^k(X;\rho)\otimes\mathcal{L}(E,F).$$

La classe d'opérateurs ainsi définie est invariante par difféomorphisme, de façon précise :

THÉORÈME 2. — *Si* U, V, *sont des isomorphismes* C^∞ *des fibrés vectoriels triviaux* $E\to E'$, $F\to F'$ *au-dessus d'ouverts de* $\mathbf{R}^n$, *induisant sur les bases le même* C^∞*-difféomorphisme* $\Omega\to\Omega'$, *l'image par* (U, V) *de tout opérateur de Calderon-Zygmund d'ordre* ρ, *précisé à l'ordre* k, *sur* Ω, *de* E *dans* F, *à bisupport compact dans* Ω, *est un opérateur de Calderon-Zygmund d'ordre* ρ, *précisé à l'ordre* k, *sur* Ω', *de* E *dans* F, *à bisupport compact dans* Ω'.

Ceci permet de définir les opérateurs de Calderon-Zygmund précisés sur les sections d'espaces fibrés sur une variété différentiable :

Soient X une variété C^∞ dénombrable à l'infini, E et F deux fibrés C^∞ sur X, à fibres vectorielles de dimension finie sur **C**;

$\mathcal{D}(X;E)$ l'espace des sections C^∞, à support compact, de E;

$\mathcal{D}'(X;E)$ l'espace des « sections-distributions » de E;

$\mathcal{E}(X;E)$ l'espace des sections C^∞ de E;

$\mathcal{E}'(X;E)$ l'espace des sections-distributions à support compact de E.

Pour tout s réel, $H^s_{loc}(X;E)$ est l'espace des sections-distributions qui sont « localement » dans H^s.

DÉFINITION 3. — L'espace des opérateurs de Calderon-Zygmund de type local de degré ρ précisés à l'ordre k de E dans F est l'espace $\Gamma^k_{loc}(X; E; F; \rho)$ des opérateurs $A : \mathcal{D}(X; E) \to \mathcal{D}'(X; F)$ qui vérifient les conditions :

(i) Ils se « prolongent » :

$$\mathcal{D}(X; E) \to \mathcal{D}(X; F); \qquad \mathcal{E}(X; E) \to \mathcal{E}(X; F).$$
$$\mathcal{E}'(X; E) \to \mathcal{E}'(X; F); \qquad \mathcal{D}'(X; E) \to \mathcal{D}'(X; F).$$

Pour tout $T \in \mathcal{D}'(X; E)$, le support singulier de AT est contenu dans celui de T.

(ii) Pour tout couple (φ, ψ) de trivialisations locales de E et F au-dessus d'une même carte $U \to \tilde{U}$ de X, et toute $\alpha \in \mathcal{D}(X)$ à support dans U, l'image $\psi^{-1}(\alpha)\, A(\alpha)\, \varphi$ appartient à $\Gamma^k(\mathbf{R}^n\, ; \mathcal{L}(E, F); \rho)$.

Le théorème 2 montre que la condition (ii) sera vérifiée si elle est vérifiée pour un ensemble de couples (φ_i, ψ_i) tel que les U_i recouvrent X.

Les opérateurs ainsi définis sont des opérateurs très réguliers de l'espace des sections de E dans l'espace des sections de F, et, pour tout s, opèrent de $H^s_{loc}(X; E)$ dans $H^{s-\rho}_{loc}(X; F)$.

Cette classe contient encore les opérateurs différentiels.

La composition et la transposition des opérateurs définissent respectivement des applications de

$$\Gamma^k_{loc}(X; E; F; \rho) \times \Gamma^k_{loc}(X; F; G; \sigma) \quad \text{dans} \quad \Gamma^k_{loc}(X; E; G; \rho + \sigma)$$

et de

$$\Gamma^k_{loc}(X; E; F; \rho) \quad \text{dans} \quad \Gamma^k_{loc}(X; F^* \otimes_X \Omega^n; E^* \otimes_X \Omega^n; \rho),$$

Ω^n étant l'espace de n-covecteurs tordus.

De plus, on a le

THÉORÈME 3. — *Si* $A \in \Gamma^k_{loc}(X; E; F; \rho)$ *est elliptique, il existe* $B \in \Gamma^k_{loc}(X; F; E; -\rho)$ *tel que* $BA - Id(E)$ *opère, pour tout s, de* $H^s_{loc}(E)$ *dans* $H^{s-k}_{loc}(E)$; *et que* $AB - Id(F)$ *opère, pour tout s, de* $H^s_{loc}(F)$ *dans* $H^{s-k}_{loc}(F)$.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Formes réduites des déterminants caractéristiques des matrices.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Généralisation d'une étude précédente [1] s'appliquant au cas particulier des matrices d'ordre pair.

Définition. — Nous appellerons forme réduite d'ordre k du déterminant caractéristique d'une matrice carrée M, un déterminant Δ d'ordre k inférieur à celui de M, Δ étant une fonction de la variable y, admettant comme racines les valeurs propres de M.

Forme réduite d'ordre $n+1$ d'une matrice carrée d'ordre impair $2n+1$. — Soit M cette matrice, D la matrice de son déterminant caractéristique, dont les éléments diagonaux $y_1, y_2, \ldots, y_{2n+1}$ sont des fonctions linéaires de la variable y. Soit V le vecteur propre de M correspondant à la valeur propre y_0. On a

$$\text{(1)} \qquad \text{DV} = 0 \quad \text{pour} \quad y = y_0.$$

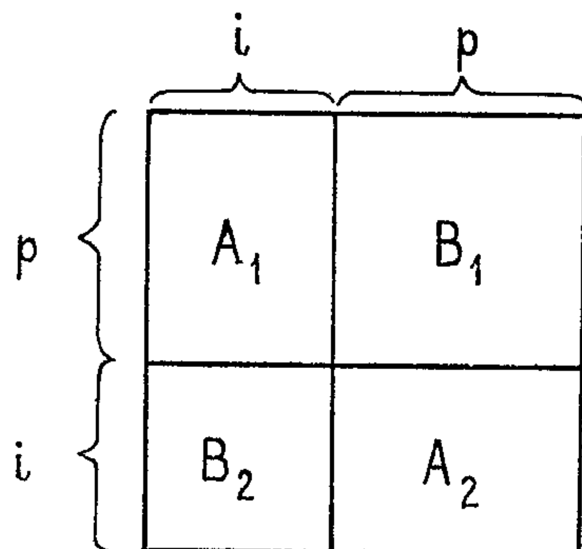
Posons $i = n$ et $p = n + 1$ et divisons la matrice D en quatre sous-matrices, définies de la façon suivante (*figure*) :

A_1 constituée par les p premières lignes et les i premières colonnes (contient un élément diagonal de D dans chaque ligne à l'exception de la dernière);

B_1 constituée par les p premières lignes et les p dernières colonnes (contient un élément diagonal de D dans sa dernière ligne);

A_2 constituée par les i dernières lignes et les p dernières colonnes (contient un élément diagonal de D dans chaque colonne à l'exception de la première);

B_2 constituée par les i dernières lignes et les i premières colonnes (ne contient aucun élément diagonal de D).



Les matrices B_1 et B_2 sont carrées. B_2 est supposée régulière.

Soit, d'autre part, I l'ensemble des i premières composantes, P l'ensemble des p dernières composantes du vecteur V.

La nullité de la matrice DV entraîne la nullité de ses sous-matrices. On peut donc écrire pour $y = y_0$

$$(2a) \qquad A_1 I + B_1 P = 0,$$
$$(2b) \qquad A_2 P + B_2 I = 0.$$

En remplaçant dans (2 a), I par sa valeur tirée de (2 b), on obtient

$$(3) \qquad (B_1 - A_1 B_2^{-1} A_2)\, P = 0.$$

La matrice entre parenthèses est une matrice carrée d'ordre $p = n + 1$. La relation (3) entraîne

$$(4) \qquad \text{Dét}\,(B_1 - A_1 B_2^{-1} A_2) = 0.$$

Ce déterminant s'annule donc pour les valeurs propres de la matrice M.

Il reste à montrer que son expression est un polynome, dont le degré par rapport à y n'est pas supérieur à $2n + 1$. Un élément de la matrice $-A_1 B_2^{-1} A_2$ se présente sous la forme

$$(5) \qquad e_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} q_{\alpha\gamma} r_{\gamma\delta} s_{\delta\beta},$$

q, r et s représentant respectivement des éléments des matrices A_1, B_2^{-1} et A_2. Seuls q et s peuvent être des éléments diagonaux de D. Le degré maximal d'un élément e par rapport à y est donc 2. Or, dans la dernière ligne ($\alpha = p = n + 1$), A_1 ne contient pas d'élément diagonal de D. Seul s peut en être un. Le degré maximal par rapport à y, d'un élément e de la dernière ligne est donc 1. Ces conclusions restent valables si l'on ajoute à la matrice $-A_1 B_2^{-1} A_2$ la matrice B_1, qui ne contient qu'un seul élément diagonal de D.

Le degré maximal par rapport à y d'un terme du déterminant (4) d'ordre $p = n + 1$ est donc $2p - 1 = 2n + 1$. Ce déterminant est donc une forme réduite de D, car il s'annule uniquement pour les valeurs propres de la matrice M.

Exemple numérique. — Le tableau I représente la matrice d'un déterminant caractéristique d'ordre 5, le tableau II une de ses formes réduites d'ordre 3.

TABLEAU I.

$$\begin{vmatrix} y_1 & a & & & e \\ A & y_2 & b & f & \\ & B & y_3 & c & \\ & F & C & y_4 & d \\ E & & & D & y_5 \end{vmatrix}$$

TABLEAU II.

$$\frac{1}{E^2F^2}\begin{vmatrix} -aEC & -aEy_4 - y_1FD & eEFd - aE - y_1y_5F \\ bEF - y_2EC & fFE - y_2y_4E - AFD & -y_2Ed - AFy_5 \\ y_3EF - BEC & cEF - BEy_4 & -BEd \end{vmatrix}$$

On vérifiera facilement que les déterminants des deux matrices sont égaux.

Formes réduites d'ordre $n+r$ (avec $r \leqq n$) d'une matrice d'ordre impair $2n+1$. — En posant $i = n+1-r$ et $p = n+r$, le déterminant (4) représente une forme réduite d'ordre $n+r$. La démonstration est conduite de la même façon, en remarquant que les $2r-1$ dernières lignes de A_1 ne contiennent pas d'élément diagonal de D.

Cas des matrices d'ordre pair $2n$. — Nous avons déjà mis en évidence [1] l'existence des formes réduites d'ordre n. La méthode précédente permet le calcul de formes réduites, dont les ordres sont compris entre n et $2n-1$.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) I. Samuel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 420.

ONDES DE CHOC. — *Étude en tube de choc de la courbure de l'onde de choc.* Note (*) de MM. **Jean Gruat** et **Émile Rieutord**, transmise par M. Léopold Escande.

La détermination expérimentale de la courbure de l'onde de choc qui se propage dans un tube de choc à section circulaire vérifie les résultats des études théoriques proposées.

La détermination de la forme de l'onde de choc est basée sur l'utilisation de couches minces de platine déposées sur un support en verre et placées suivant un diamètre du tube.

L'arrivée de l'onde produit à chacune des sondes une légère élévation de température se traduisant par une variation de la résistance électrique dont le signal correspondant est enregistré sur oscilloscope.

La forme de la méridienne est déterminée, connaissant la vitesse de l'onde de choc, à partir de la mesure de l'intervalle de temps séparant les divers signaux.

Chaque sonde utilisée a une épaisseur de l'ordre de 0,09 μ, une longueur de 0,5 cm et une largeur de 0,02 à 0,03 cm.

Lors de chacun des essais on a enregistré les indications en provenance de deux sondes. L'oscillogramme de la figure 1 donne un exemple d'un tel enregistrement.

Un certain nombre d'essais ont également été effectués en enregistrant simultanément les indications fournies par quatre sondes (*fig.* 2).

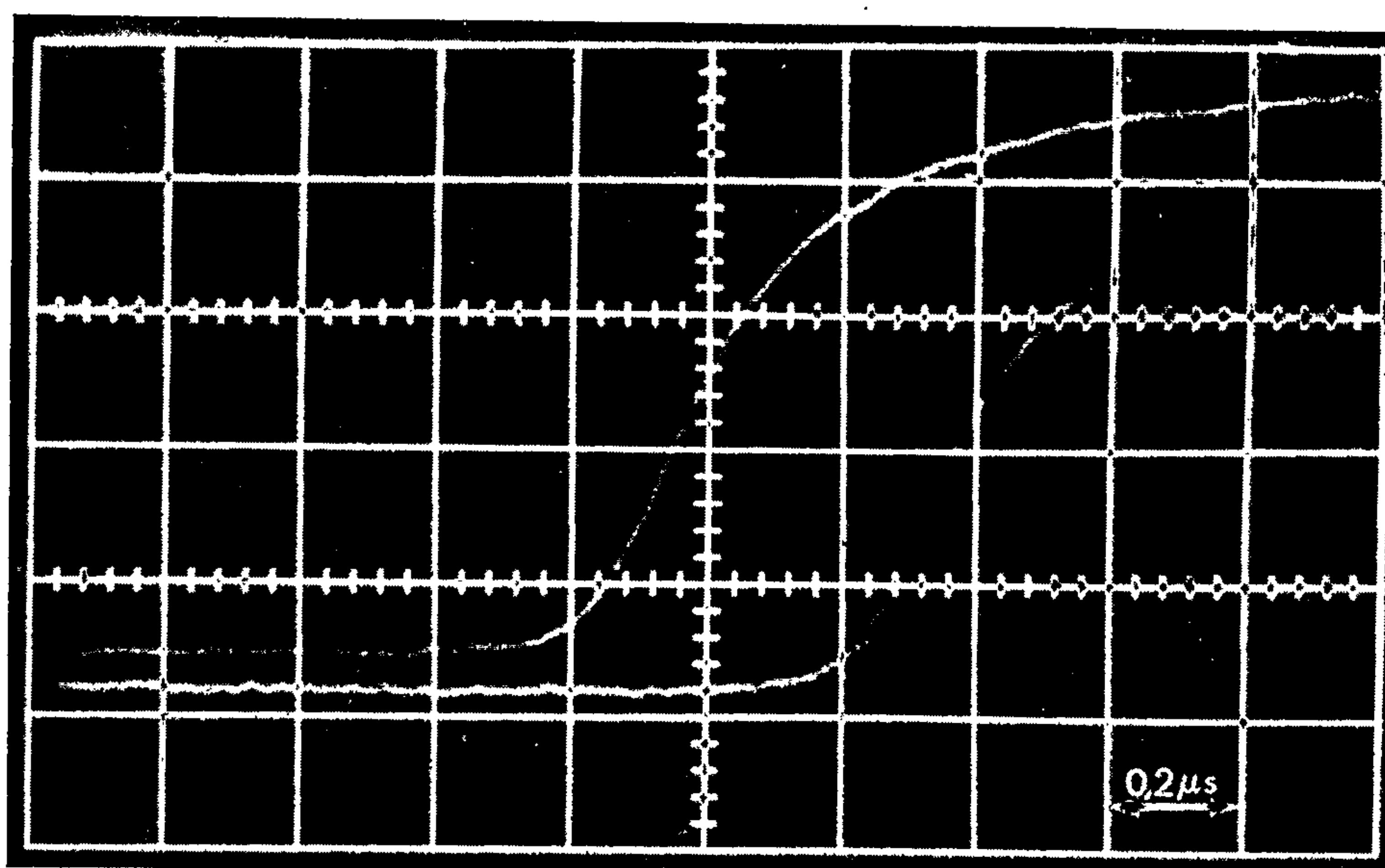


Fig. 1. — $P_1 = 0{,}81$ mm Hg — $M = 3{,}4$.

Nous avons ainsi constaté que l'onde de choc n'est jamais rigoureusement normale à l'axe du tube, par suite probablement de la dissymétrie qui se produit à la rupture de la membrane.

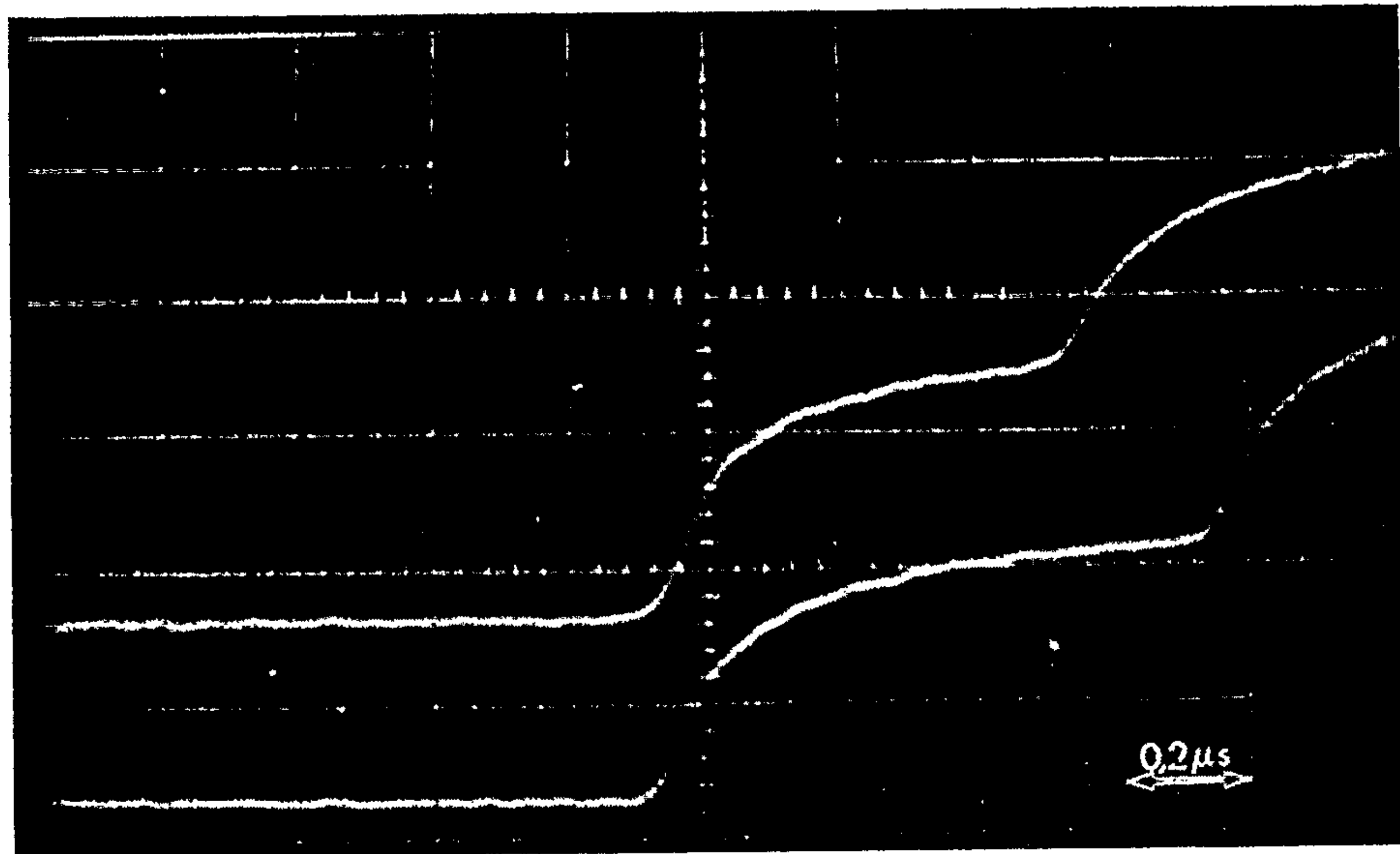


Fig. 2. — $P_1 = 3{,}7$ mm Hg — M = 2,9.

Les résultats ci-après ont été obtenus pour de l'air dans un tube de choc de 16,42 cm de diamètre et à une distance de 11 m environ de la membrane.

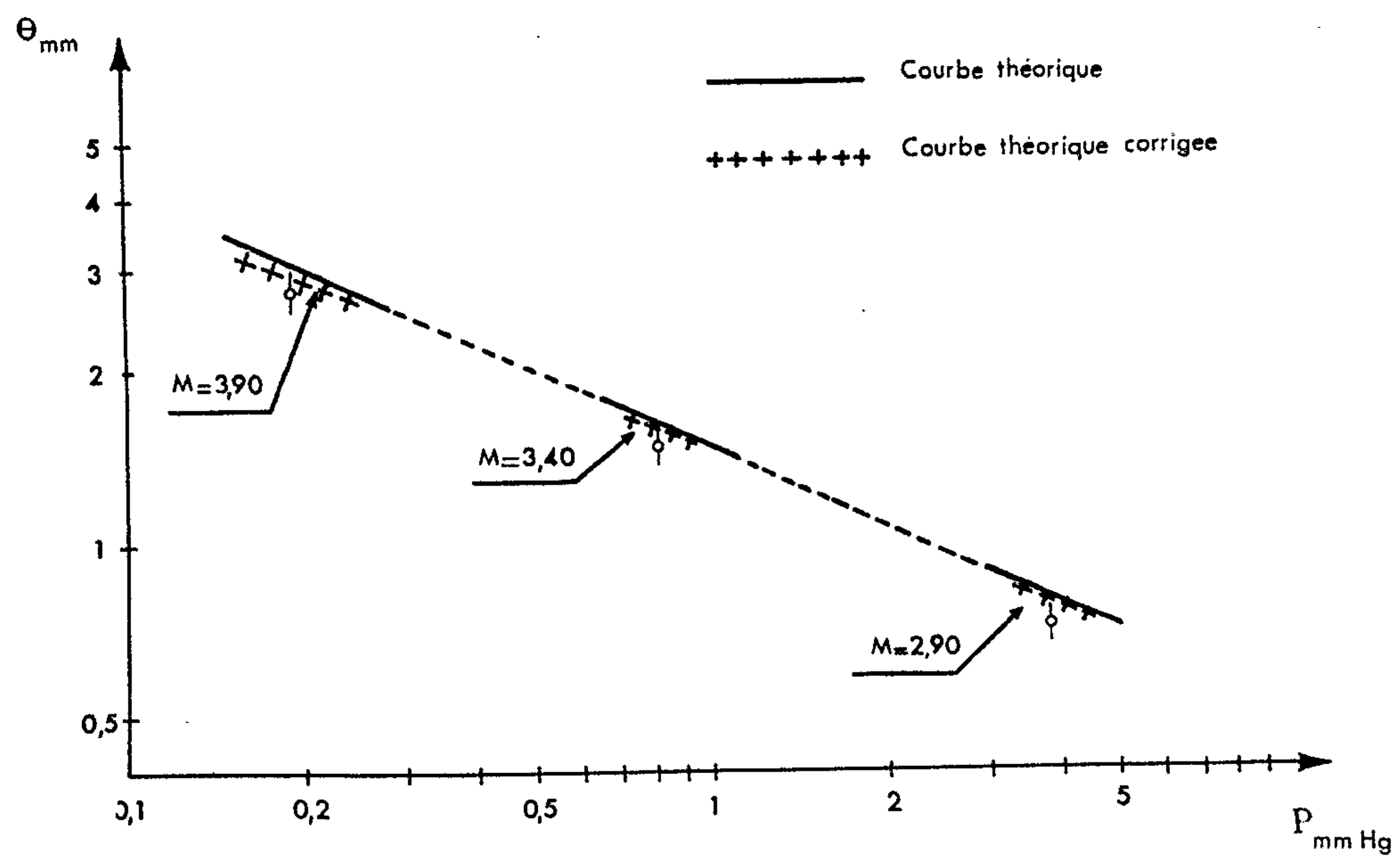


Fig. 3.

La figure 3 donne la flèche maximale mesurée sur l'axe du tube en fonction de la pression.

La figure 4 donne les valeurs relatives de la flèche aux différents points de la surface d'onde.

Sur ces mêmes graphiques ont été tracées les courbes résultant de l'application d'une étude théorique développée dans le cas plan par Hartunian [1] et étendue au cas à symétrie axiale par P. C. T. de Boer [2].

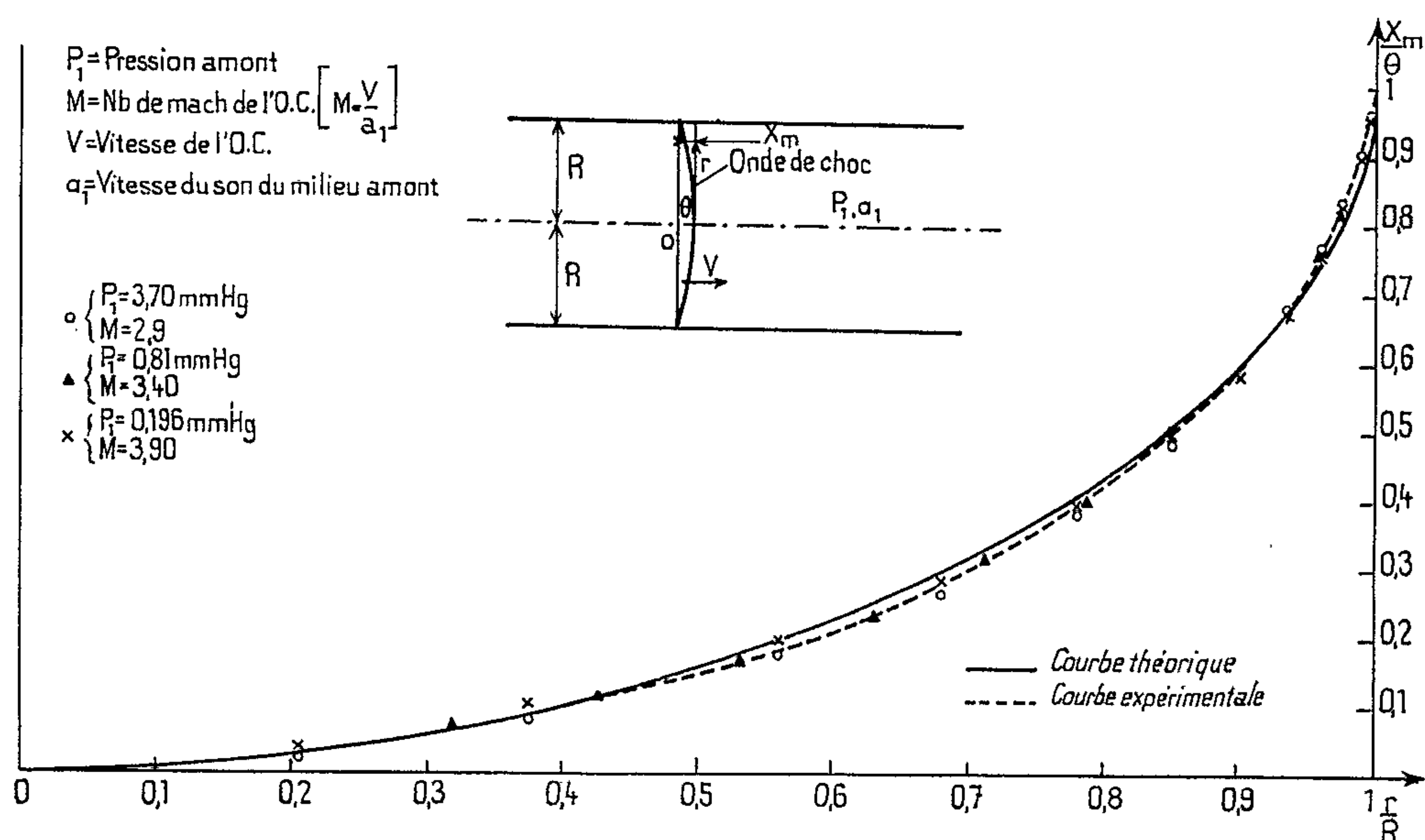


Fig. 4.

On peut constater pour la figure 3 une bonne coïncidence entre la courbe théorique et les points expérimentaux, surtout si l'on tient compte, aux faibles pressions, des corrections apportées au calcul théorique pour obtenir une meilleure représentation de la couche limite immédiatement en aval du choc.

En ce qui concerne la figure 4, on note également un très bon accord. Les légères divergences qui apparaissent, en particulier au voisinage de la paroi, sont dues, outre l'incertitude expérimentale des mesures, à une insuffisance de la théorie qui conduit à une onde de choc tangente à la paroi, alors que l'angle doit être ici assez voisin de l'angle de Mach.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) R. A. Hartunian, *The physics of fluids*, 1961, n° 9.
(2) P. C. T. de Boer, *The physics of fluids*, 1963, n° 7.

(*Département de Mécanique
de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.*)

RÉACTEURS NUCLÉAIRES. — *Optimalisation de l'empoisonnement xénon par minimalisation du pic xénon.* Note (*) de MM. **Yoshikumi Shinohara** et **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Le principe du maximum de Pontryagin associé à quelques considérations physiques permet de trouver le programme d'arrêt optimal de durée minimale menant à un pic xénon donné ou bien inversement de trouver le pic xénon minimal correspondant à un programme d'arrêt optimal de durée donnée.

1. *Rappel.* — Les phénomènes d'empoisonnement des réacteurs nucléaires par le xénon et le samarium sont bien connus. Dans le cas des réacteurs à haut flux, l'apparition d'un « pic xénon » après chutes des barres peut poser de sérieux problèmes de redémarrage. Dans le cas des réacteurs à très hauts flux, le samarium joue aussi un rôle très important.

2. *Buts.* — On se propose d'optimaliser ces empoisonnements principalement en vue du redémarrage, en se limitant d'abord aux problèmes les plus simples. En particulier, dans la présente Note, l'influence du samarium et de la température sur la réactivité sera supposée nulle. On admettra également des variations de flux instantanées, cette dernière hypothèse trouvant sa justification physique un peu plus loin.

3. *Définition de l'optimalisation.* — Le critère d'optimalisation adopté est le suivant : une durée déterminée de contrôle T_c étant admise, trouver le programme d'arrêt optimal, de durée T_c, menant au pic xénon P minimal, ce pic xénon étant supposé inférieur aux réserves de réactivité R, car dans le cas contraire le réacteur ne peut redémarrer après un certain délai T_1 et avant un autre délai $T_2 (T_1 \leqq T_2)$. Il est alors nécessaire d'utiliser un autre critère. Ces problèmes seront abordés ultérieurement.

4. *Équations.* — Les équations liant l'iode et le xénon sont les suivantes :

$$\frac{dX}{dt} = \lambda_1 I + \gamma_2 \Sigma_f \Phi - \lambda_2 X - \sigma_2 \Phi X,$$

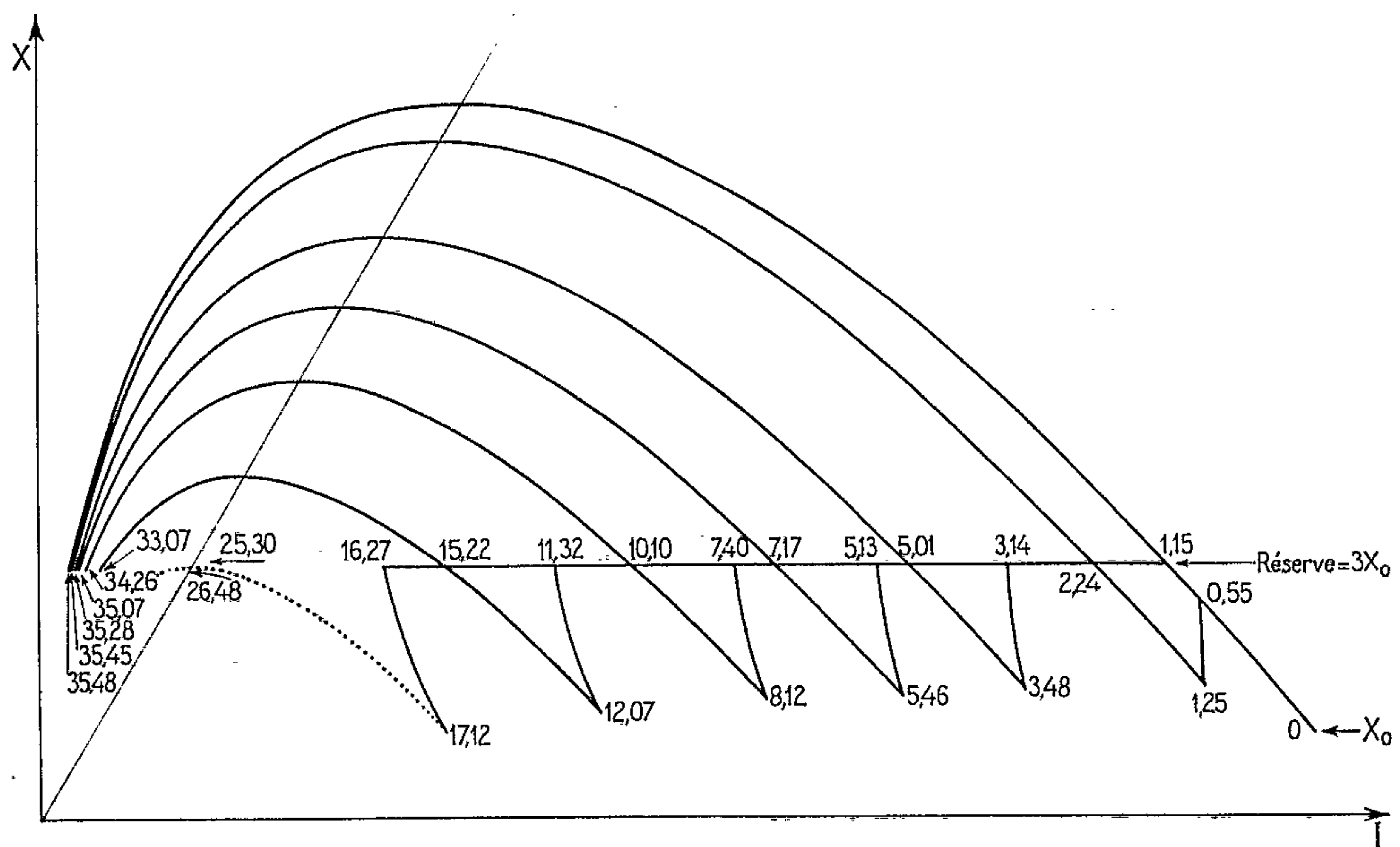
$$\frac{dI}{dt} = -\lambda_1 I + \gamma_1 \Sigma_f \Phi,$$

avec X et I, les concentrations xénon et iode, Φ le flux de neutrons thermiques, λ les constantes de temps radioactives, γ les rendements de fission, Σ_f la section efficace de fission du combustible, σ la section efficace de capture par le xénon.

5. *Méthode.* — Les comportements du xénon et de l'iode étant entièrement déterminés par les conditions $X(t_1) = X_1$, $I(t_1) = I_1$, à l'instant $t = t_1$ où le flux neutronique s'annule, il est donc possible de tracer dans un plan de phase (X, I) une famille de courbes liant les conditions initiales (X_1, I_1) menant à la même valeur P de pic d'empoisonnement xénon (*fig.*). Des courbes identiques peuvent être tracées lorsque

le flux neutronique est brusquement ramené à une valeur constante, au lieu d'être annulé ($\Phi_0 . 10^{-2}$ semble une bonne valeur).

Le programme de contrôle optimal, de durée T_c, minimisant le pic xénon sera alors obtenu en prenant le problème à l'envers, de la manière suivante. Une courbe de phase (X, I) menant au pic xénon X_m ayant été choisie (*fig.*), il est possible, par un algorithme qui sera indiqué plus loin, de trouver dans l'espace (X, I, Φ) la trajectoire optimale partant de l'état initial O (caractérisé par X_0, I_0, Φ_0 pour $t = t_0$) et atteignant un point de la courbe du plan $\Phi = 0$, en un temps minimal $t_1 - t_0 = T$.



Si $T > T_c$ ($T < T_c$), il faut choisir une courbe de phase menant à un pic xénon plus important (faible) et répéter ce processus jusqu'à ce que la relation $T = T_c$ soit obtenue. On peut donc trouver ainsi la valeur minimale du pic obtenue par le contrôle optimal, de durée T_c, et aussi le temps minimal nécessaire pour obtenir un empoisonnement xénon toujours inférieur à la réserve de réactivité R d'un réacteur donné.

6. *Détermination des trajectoires optimales.* — Le formalisme utilisé sera celui du principe du maximum de Pontryagin [1] associé à quelques considérations physiques. Les contraintes sont les suivantes :

$$u_1 \leqq \frac{d\Phi}{dt} \leqq u_2 \qquad \text{ou encore} \qquad u_3 \leqq \frac{1}{\Phi}\frac{d\Phi}{dt} \leqq u_4,$$

$$0 \leqq X \leqq r < R \quad (r \neq R), \qquad 0 \leqq I;$$

$$0 \leqq \Phi \leqq \Phi_0 \qquad \text{pour} \quad t_0 \leqq t \leqq t_1.$$

Pour simplifier le problème et plus particulièrement la résolution sur machines, nous admettrons, comme déjà dit, des variations de flux instantanées ($|d\Phi/dt| \sim \infty$). Cette hypothèse se justifie *a posteriori* dans la

mesure où les temps de commutation du flux s'avèrent faibles devant T_c et le nombre de commutations faible.

Cela étant, les équations du vecteur associé et la fonction H (hamiltonien) s'écrivent

$$\frac{d\Psi_X}{dt} = +(\lambda_2 + \sigma_2\Phi)\Psi_X,$$

$$\frac{d\Psi_I}{dt} = -\lambda_1\Psi_X + \lambda_1\Psi_I;$$

$$H = (\lambda_1 I - \lambda_2 X)\Psi_X - \lambda_1 I\Psi_I + [(\gamma_2\Sigma_f - \sigma_2 X)\Psi_X + (\gamma_1\Sigma_f)\Psi I].\Phi.$$

Pour obtenir un contrôle Φ optimal, il est nécessaire que H soit maximal par rapport à Φ. Il en résulte le contrôle « bang-bang » suivant :

$$\Phi = \Phi_0\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,\text{signe}[(\gamma_2\Sigma_f - \sigma_2 X)\Psi_X + (\gamma_1\Sigma_f)\Psi_I]\right\}.$$

Le système différentiel associé étant défini par les conditions finales en $t = t_2$ (condition de transversalité), il est préférable pour une recherche pratique sur machine de renverser le sens du temps et de rechercher les trajectoires optimales partant de chaque point de la courbe (X, I) choisie. La courbe optimale désirée sera celle passant par le point « final » O. Les « conditions initiales » s'écrivent alors :

$$\Phi_1 = \Phi_0;$$

$$X_1 = \alpha I_1\left[\left(\frac{P}{\alpha K I_1}\right)^{\frac{1}{\alpha}} - 1\right], \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \text{et} \quad K\alpha = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{\alpha - 1};$$

$$\Psi_{I_1} = \left[1 - \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)\left(\frac{X_1}{I_1}\right)\right]\Psi_{X_1} \quad (\Psi_{X_1} = \text{Cte positive arbitraire}).$$

Physiquement il existe un certain domaine pour les valeurs « initiales » (X_1, I_1), limité d'une part, par la droite passant par l'origine et tous les pics P_i, d'autre part, par l'hyperbole passant par l'origine, projection sur le plan $\Phi = 0$ de la courbe d'équilibre (X_e, I_e, Φ_e) donnée par les conditions

$$\frac{dX}{dt} = 0 = \frac{dI}{dt}.$$

Au cours du contrôle et du fait de l'optimalisation, l'empoisonnement xénon peut être amené à prendre des valeurs Q supérieures au pic P. Si ces valeurs devaient dépasser les valeurs de réserve R, l'optimalisation deviendrait impossible, puisqu'il serait alors impossible de commuter le flux de 0 à Φ_0. Pour éviter cela, la trajectoire optimale (X, I) commence à suivre la trajectoire optimale normale sans contrainte $(r \sim \infty)$. Lorsque la contrainte $r < R$ est atteinte, le flux neutronique doit passer brusquement de 0 à une variation exponentielle donnée par

$$\Phi = \frac{\lambda_1 I - \lambda_2 r}{\sigma_2 r - \gamma_2\Sigma_f}$$

de sorte que la trajectoire optimale suive la frontière $X = r$. Elle la suit jusqu'à l'intersection de $X = r$ avec la courbe de commutation. A partir de cette intersection le flux passe brusquement à sa valeur maximale $\Phi_0 (r < R)$ et la trajectoire optimale épouse alors la trajectoire optimale sans contrainte $(r \sim \infty)$ passant par cette intersection (*fig.*), et menant à la courbe de pic P_i. Lorsque la trajecto ire arrive sur cette courbe le flux doit être annulé et le contrôle abandonné.

7. *Résultats des calculs* (réacteur Osiris). — Les résultats ([2]) montrent que pour une contrainte r égale à trois fois la valeur de l'empoisonnement xénon à l'équilibre, il est possible de pouvoir redémarrer à n'importe quel moment à condition de pouvoir commuter le flux de Φ_0 à $\Phi \sim \Phi_0/4$, 1 h 15 mn après la chute des barres et de le laisser décroître à période constante. Deux solutions sont alors possibles :

a. Laisser décroître le flux, à période constante, jusqu'à son annulation, ce qui a lieu 25 h 30 mn après la chute des barres, le contrôle étant ensuite abandonné. Le gain est alors de 10 h 20 mn environ.

b. Laisser décroître le flux, à période constante, mais le commuter brutalement à sa valeur maximale Φ_0 16 h 27 mn après la chute des barres. Puis le commuter brutalement à zéro, 45 mn après, et abandonner tout contrôle. Si cette manœuvre est possible, le gain est alors de 18 h 36 mn.

On doit remarquer que l'optimalisation est surtout efficace (en valeur relative) dans les cas où le point initial se situe près de la courbe dont le pic est égal à la contrainte.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) PONTRYAGIN, BOLTYANSKII, GAMKRELIDZE et MISHENKO, *The mathematical theory of optimal processes*, John Wiley and Sons, 1962.

([2]) Obtenus au Laboratoire de Calcul analogique du DEG/SER, Saclay, par M. Déat et Mlle Félix. Une programmation Fortran pour I. B. M. 7090 est en cours.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les structures particulières de l'interface d'oxydation du fer électrolytique.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous étudions la structure de l'interface d'oxydation du fer électrolytique oxydé dans un mélange H_2—H_2O. Contrairement au cas des fers plus purs précédemment étudiés (1), l'aspect de l'interface dépend ici de l'écrouissage préalable donné au métal. En dessous de 910°C et si le fer a subi un fort laminage avant oxydation, des colonnes de métal se développent dans l'oxyde. Au-dessus de 910°C, il se produit au contraire, une pénétration importante de l'oxyde dans le métal. Nous montrons comment ces aspects particuliers de l'interface résultent de l'action des impuretés métalloïdiques et des impuretés métalliques contenues dans le métal.

Nous avons précédemment montré que la structure de l'interface d'oxydation du fer pur oxydé dans des mélanges H_2—H_2O dépend de deux facteurs : composition du mélange oxydant d'une part, teneur du métal en impuretés métalliques gammagènes d'autre part. La ségrégation de ces impuretés provoque la formation d'irrégularités à l'interface accompagnées d'une modification de la structure de l'oxyde (1). Or, certaines observations, en particulier celles de Sifferlen (2), révèlent que dans le cas du fer électrolytique des anomalies peuvent se développer à l'interface sans entraîner une modification de la structure de l'oxyde. Le but de cette Note est donc de déterminer les conditions d'apparition des divers aspects que peut présenter l'interface d'oxydation de ce métal.

Nous avons oxydé entre 700 et 1000°C, du fer électrolytique dont la teneur en impuretés, exprimée en 10^{-6}, est variable selon les échantillons : Ni 100 à 300, Mo 10 à 50, Cu 2, C 20, O 50, S 15, Cl 300 à 900. Dans tous les cas la teneur globale des autres éléments est inférieure à 10. Refroidis par trempe, les échantillons sont ensuite enrobés et observés après attaque micrographique. L'ensemble de nos observations permet de dégager les points suivants :

1° En dessous de 910°C, des anomalies se développent dans l'oxyde dès le début de l'oxydation. Il s'agit de colonnes de métal dont la hauteur qui est déjà de 5 μ après 15 mn d'oxydation à 850°C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$), atteint 30 à 40 μ au bout de 3 h (*fig.* 1 A). Bien qu'il soit très difficile de révéler complètement la structure de l'oxyde, l'attaque micrographique montre que ce type d'interface apparaît lorsque les joints de grains de l'oxyde ne sont espacés que de 10 à 30 μ. A l'aplomb de chaque joint se développe alors une anomalie.

2° Pour faire apparaître ces grandes anomalies, il faut et il suffit que le métal subisse avant oxydation un fort laminage suivi ou non d'un recuit [100 $(h_0 - h)/h_0$ doit être supérieur à 60 %]. Les cristaux métalliques sont alors de petites dimensions (inférieures à 50 μ) et sont allongés parallèlement à l'interface. C'est ainsi que deux à trois cycles de 30 mn,

décrits autour du point A_3 du fer avant oxydation, suffisent à faire disparaître cette texture et par là même ce type d'interface (*fig.* 1 B).

3° La microsonde électronique révèle une accumulation préférentielle du nickel à l'intérieur des irrégularités, ce qui implique une diffusion latérale importante de cette impureté. Après une durée d'oxydation d'autant plus courte que le métal contient plus de nickel, des cristaux de fer γ naissent à l'intérieur des anomalies. La structure de l'interface devient alors identique à celle que nous avions précédemment étudiée [1] : les grandes anomalies disparaissent tandis que se développe une deuxième couche de protoxyde. L'aspect est alors semblable à celui de la figure 1 B.

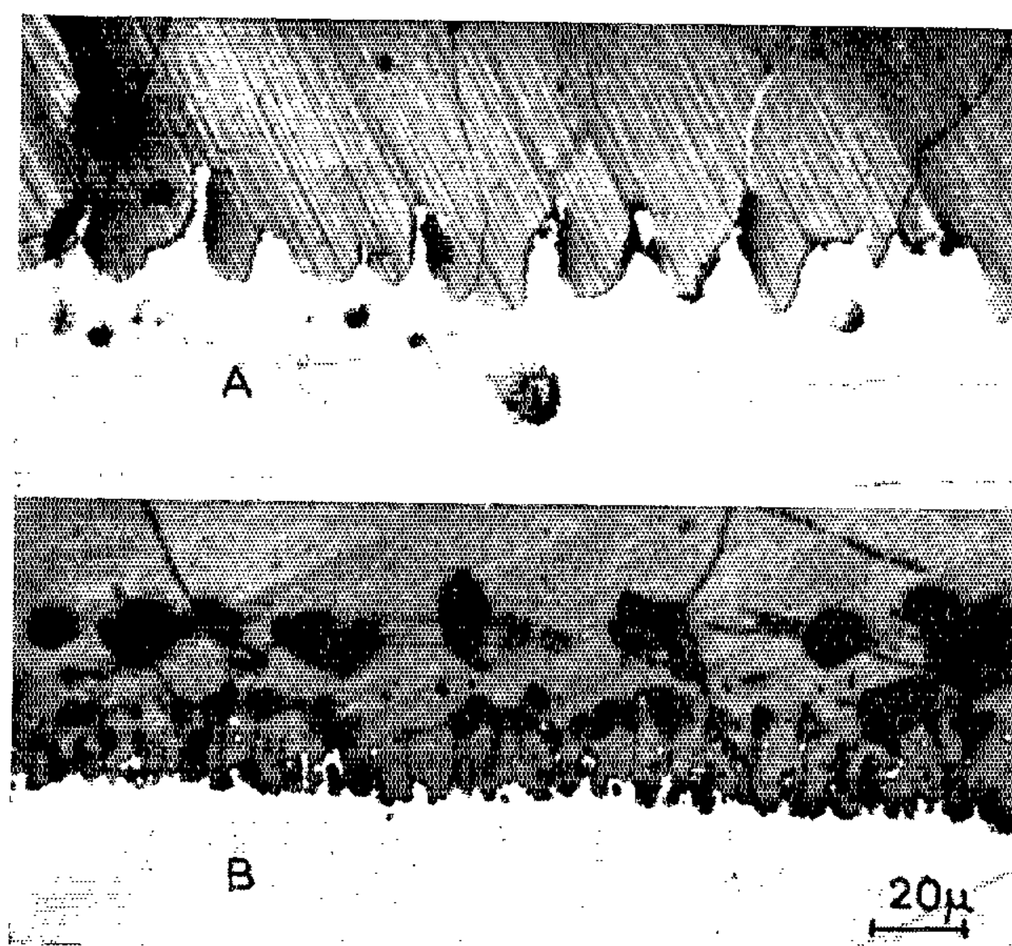


Fig. 1. — Fer laminé de 70 %, recuit sous H_2 et oxydé 1 h à 850°C, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$. A, le métal possède une forte texture, ses cristaux sont allongés dans le sens du laminage. De grandes anomalies apparaissent; B, après cyclage autour de A 3, une couche d'oxyde à petits cristaux remplace les grandes anomalies.

4° Enfin, les grandes anomalies n'apparaissent pas si les impuretés métalloïdiques sont éliminées du métal par fusion préalable sous hydrogène. Dans ce cas, la deuxième couche d'oxyde prend naissance dès le début de l'oxydation [1] (*fig.* 2).

Notre interprétation du phénomène est alors la suivante : initialement à l'intersection d'un joint de grain de l'oxyde avec l'interface apparaît une irrégularité, due probablement au jeu des tensions interfaciales [3]. Par diffusion latérale, les impuretés moins oxydables que le fer s'accumulent dans cette irrégularité et provoquent son développement par diminution locale de la vitesse d'oxydation. Généralement une modification de l'interface intervient rapidement par suite de l'apparition d'une nouvelle phase [1] et ces grandes anomalies ne peuvent subsister. Cependant, si les joints

de grains de l'oxyde et par conséquent les irrégularités sont au départ suffisamment nombreux, les impuretés se trouvent alors réparties dans un volume de métal plus grand que dans le cas d'un interface parfaitement linéaire. Leur concentration superficielle se trouve par là même abaissée et l'apparition de la nouvelle phase est retardée. C'est ce qui a lieu ici : les impuretés métalloïdiques, surtout le chlore, agissent en empêchant la croissance des cristaux métalliques au cours de la préparation des échan-

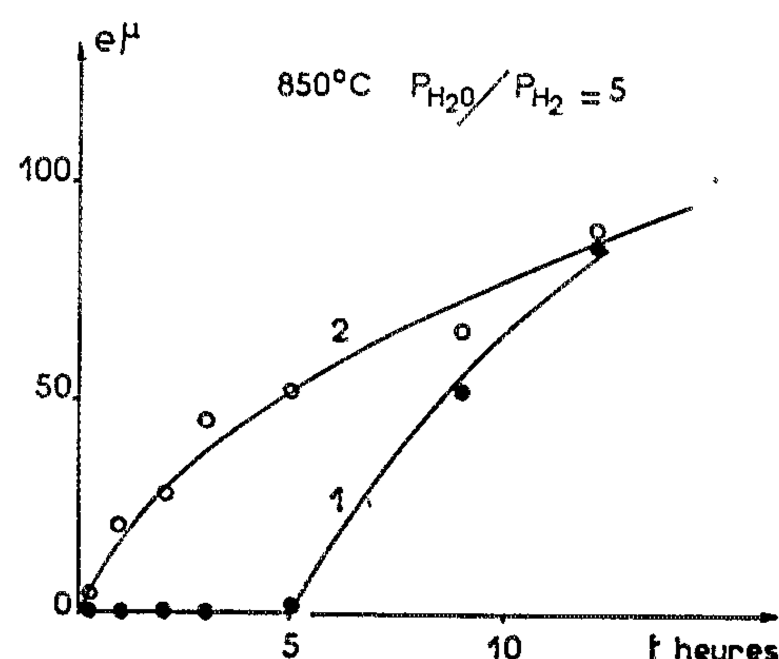


Fig. 2. — Croissance de la couche d'oxyde à petits cristaux selon que le métal contient (courbe 1) ou ne contient pas (courbe 2) d'impuretés métalloïdiques.

tillons. Il en résulte pour le métal un état structural particulier qui favorise la naissance d'un oxyde à grains suffisamment fins pour permettre la libre croissance des anomalies.

Au-dessus de 910°C l'aspect de l'interface dépend surtout d'une pénétration importante de l'oxyde dans le métal (*fig.* 3). Ce nouvel aspect

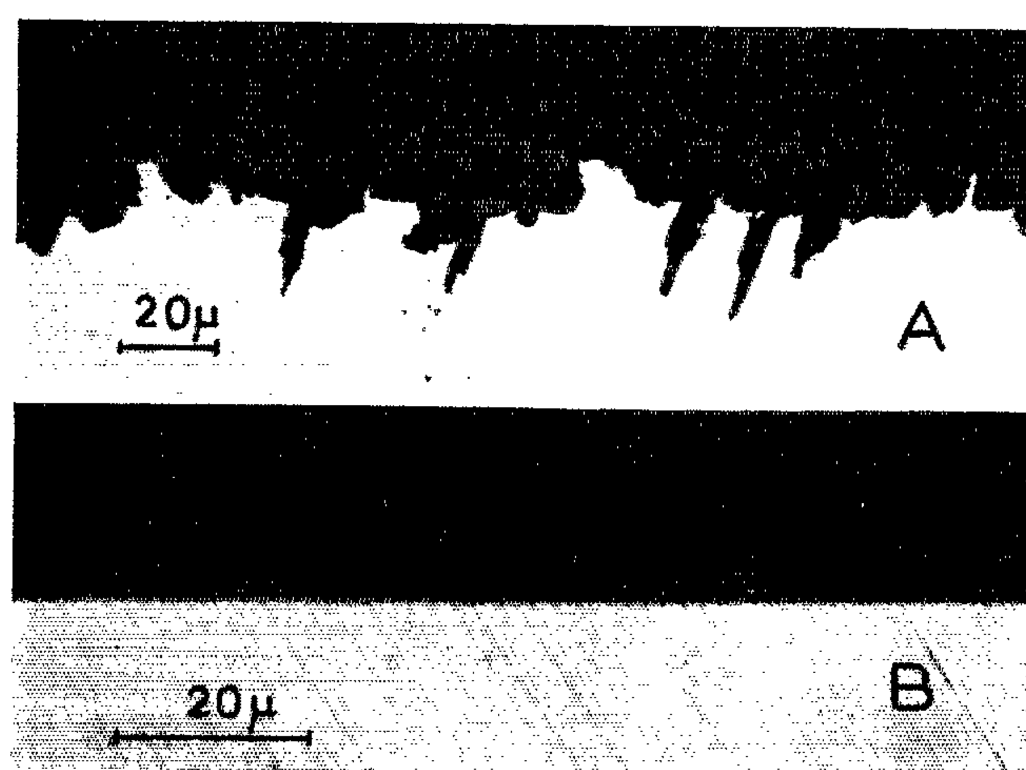


Fig. 3. — Aspect de l'interface d'oxydation en phase γ : 30 mn d'oxydation à 950°, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$.
A, fer électrolytique fondu sous hydrogène; B, fer de zone fondue.

apparaît même dans le cas du fer ayant subi une fusion sous hydrogène, mais il disparaît dans le cas des fers plus purs en impuretés métalliques. Nous pensons donc que cette oxydation préférentielle est liée, soit à la ségrégation du molybdène aux joints de grains du fer γ, soit à une augmentation de l'activité du fer dans les joints de grains par suite de la diffusion plus aisée du nickel vers l'intérieur du métal.

Nous terminons par une remarque qui concerne l'étirement des arêtes, phénomène déjà signalé dans le cas du fer et qui a reçu plusieurs interprétations [(4), (5)]. Nous pensons que la diffusion latérale des impuretés moins oxydables que le fer doit ici fournir une contribution non négligeable à cet « effet d'arête ». Le mécanisme d'étirement étant alors identique à celui de la croissance des anomalies de l'interface. Nous avons, en effet, constaté une ségrégation préférentielle du nickel dans les arêtes. D'autre part, après un certain temps d'oxydation, un « effet d'arête inverse » se produit : les arêtes disparaissent selon un mécanisme identique à celui qui régit la disparition des grandes anomalies de l'interface : apparition locale de petits cristaux de fer γ, oxydation préférentielle à l'aplomb de leurs joints et formation d'une deuxième couche d'oxyde.

D'après cette étude et celle qui la précède (1), l'interface d'oxydation du fer pur peut présenter des aspects très différents selon la température de l'oxydation, sa vitesse et l'état structural du métal. Mais ces divers facteurs interviennent tous en modifiant la ségrégation à l'interface des impuretés moins oxydables que le fer. En dernière analyse, le facteur essentiel est ici la teneur du métal en impuretés métalliques. Néanmoins, les impuretés métalloïdiques peuvent avoir une influence importante bien que très indirecte en agissant sur la taille des grains du métal.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) J. Maldy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1500 et 259, 1964, p. 372.
(2) R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958; *Publ. Ministère de l'Air*, NT 104.
(3) J. Païdassi, 3e *Colloque de Métallurgie*, C. E. N., Saclay, 1959, p. 83.
(4) H. J. Engell et F. Wever, *Acta Mét.*, 5, 1957, p. 695.
(5) M. Cagnet et J. Moreau, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2925.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'influence de l'énergie de solvatation dans l'étude théorique des* pK_a *des amino-dérivés de la pyrimidine.* Note (*) de

M. **Odilon Chalvet**, Mme **Marie-José Huron** et M. **Federico Peradejordi**,

présentée par M. Louis de Broglie.

Le pK_a des bases est directement lié à la variation de l'énergie au cours de la protonation. Dans le cas des bases aromatiques, le développement de l'expression décrivant la variation d'énergie au cours de la réaction, comprend entre autres, un terme ΔE_π représentant la variation d'énergie attachée à la liaison délocalisée, et un terme ΔE_{sol} représentant la variation d'énergie de solvatation ([1]). Généralement dans les travaux traitant de l'étude théorique des pK_a on considère que les variations d'énergie sont pratiquement dues au plus important d'entre eux ΔE_π, ΔE_{sol} n'étant pas explicitement calculé.

Pourtant il a été montré que l'introduction de la variation d'énergie de solvatation permettait, dans la série des dérivés monoaminés de la pyridine, quinoléine, isoquinoléine, acridine, de réduire notablement

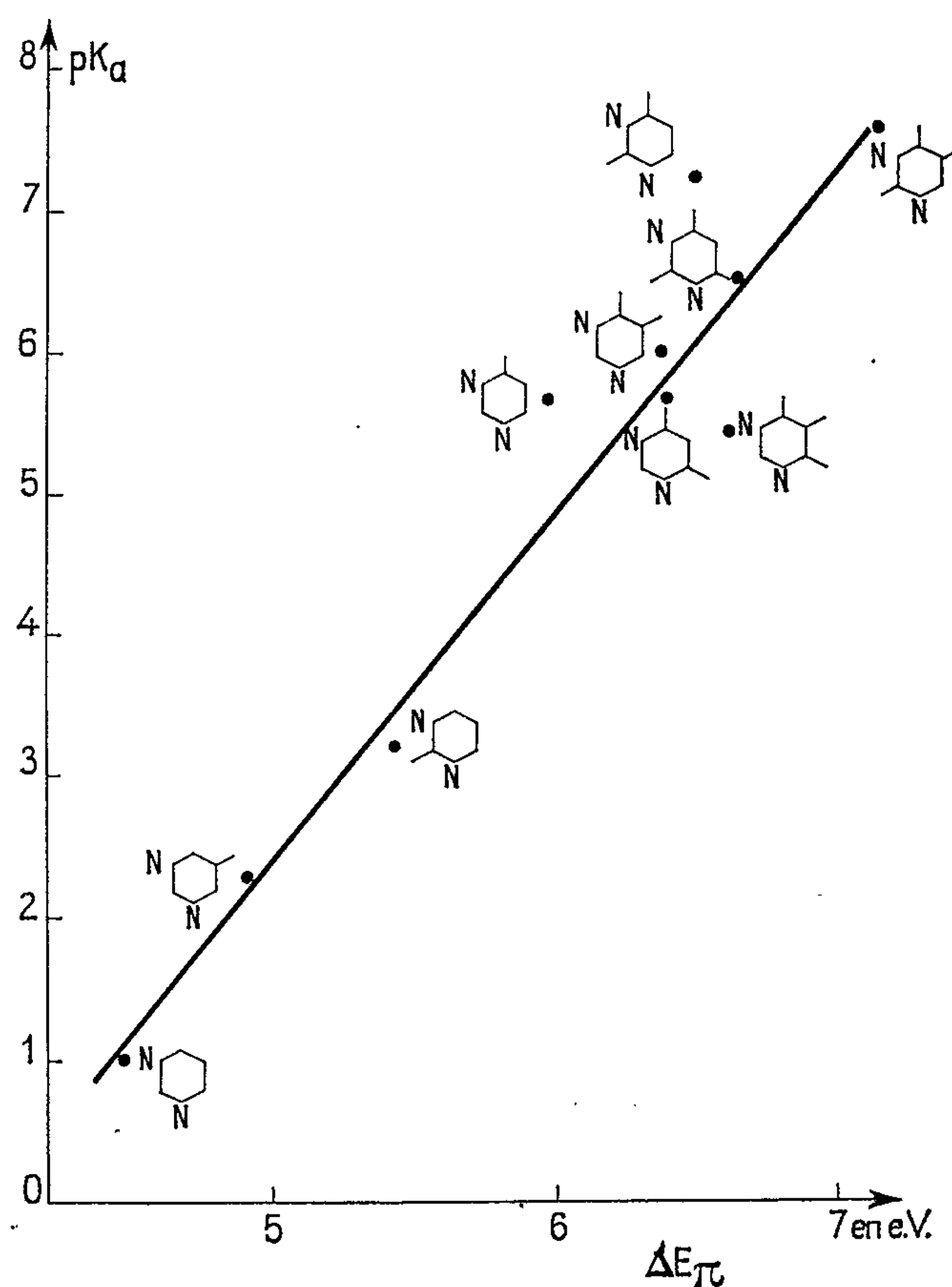


Fig. 1.

l'incertitude dans la prévision des pK_a [2]. Dans la série étudiée chaque molécule ne comportait qu'un seul hétéroatome dans le cycle, si bien que les variations de ΔE_{sol} pour chaque famille ne dépendaient principalement que des positions relatives du groupe amino.

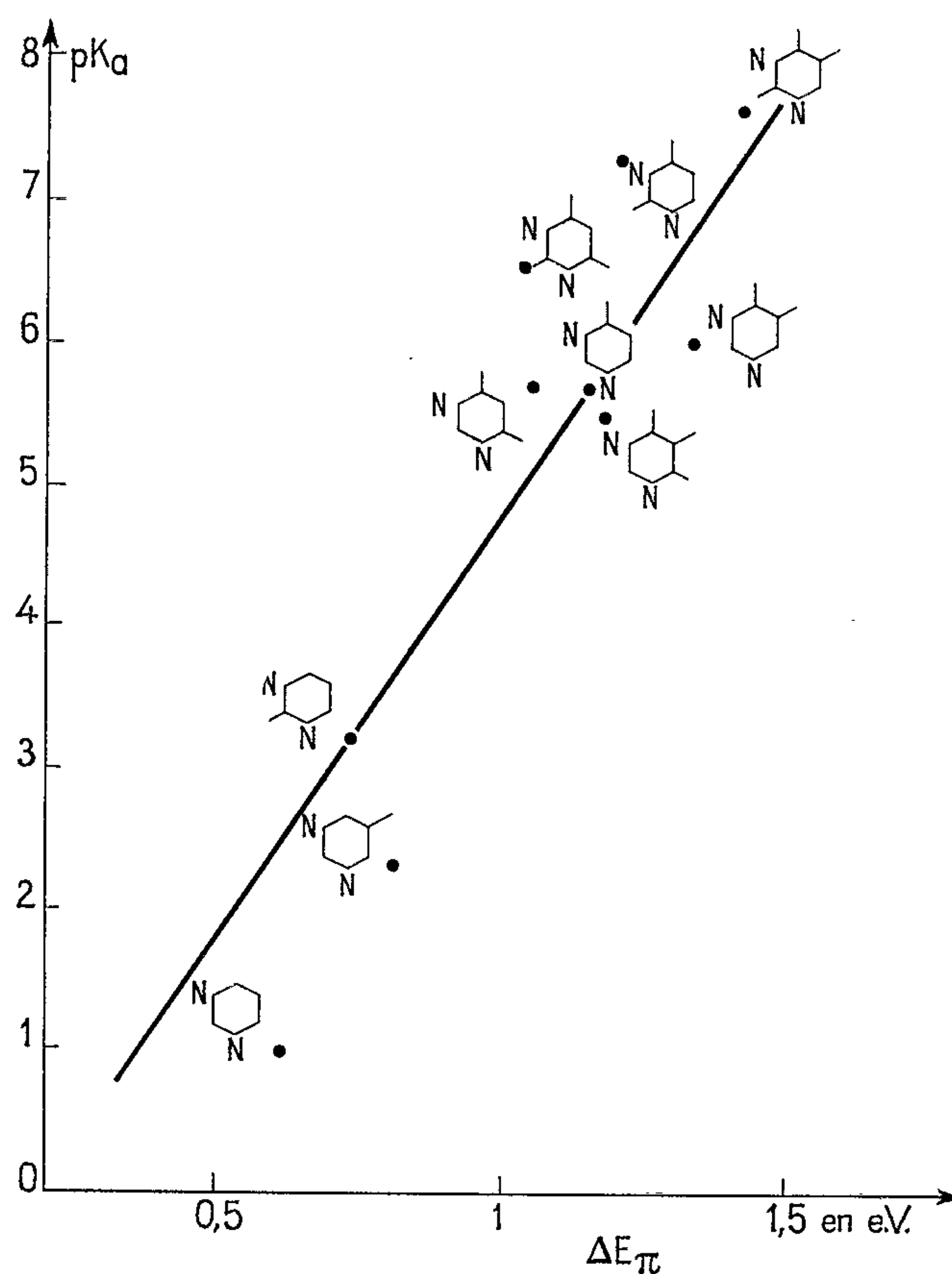


Fig. 2.

L'expression utilisée ici pour la détermination de $\Delta(\Delta E_{sol})$ dépend fortement de la distribution des charges nettes. Il faut donc s'attendre, dans le cas de molécules comportant plusieurs hétéroatomes à une grande influence sur les résultats, des valeurs relatives attribuées aux différents paramètres.

Afin de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse, nous avons étendu la systématique utilisée par Peradejordi [2] :

a. à l'étude d'une famille de molécules plus complexes : la pyrimidine et ses dérivés mono-, di- et tri-aminés;

b. avec les deux jeux de paramètres suivants :

Choix 1.		Choix 2.	
$W_C = -11,22_{eV}$ [3]	$W_{N_{(H+)}} = -15,58$ [2]	$W_C = -11,22_{eV}$ [3]	$W_{N_{(H+)}} = -14,63$
$W_N = -12,98$ [2]	$W_{NH_2} = -23,26$ [2]	$W_N = -14,63$ [3]	$W_{NH_2} = -28,16$ [2]

Les β_{pq} « cœur » ont été estimés à l'aide de la méthode de Kon (⁴). Nous avons adopté des distances interatomiques déjà utilisées par Pariser et Parr (⁵).

Sur les figures 1 et 2 on a porté les pK_a mesurés (⁶) en fonction du seul terme ΔE_π calculé avec les deux jeux de paramètres, et sur les figures 3 et 4 les pK_a mesurés en fonction de la somme $\Delta E_\pi + \Delta E_{sol}$.

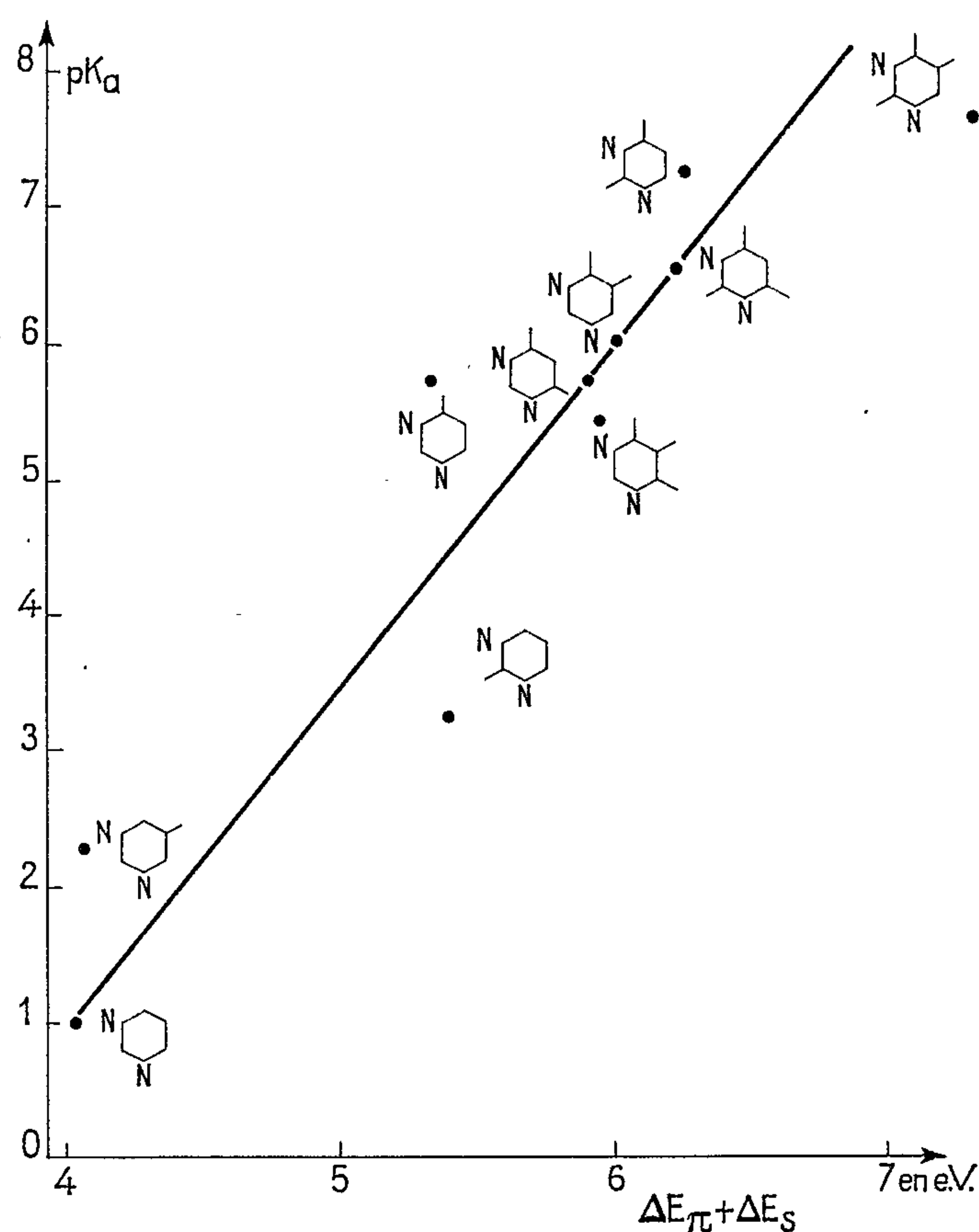


Fig. 3.

Comme attendu, l'amélioration apportée par l'introduction de ΔE_{sol} est très sensible au choix des paramètres. Avec le choix 2, qui correspond aux valeurs des potentiels d'ionisation atomique dans l'état de valence, l'introduction du terme ΔE_{sol} permet de réduire l'erreur moyenne de $\pm$ 1,5 unité pK à $\pm$ 1,0 unité pK alors qu'on ne constate aucune amélioration avec le choix 1.

Ces résultats indiquent qu'il faut être très prudent quant à l'interprétation des résultats pour des molécules d'une telle complexité, pour lesquelles outre la sensibilité aux valeurs relatives des paramètres, les termes dépendant de l'énergie associée aux facteurs stériques et à la pola-

risation du squelette σ doivent jouer un rôle très important. Dans quelques cas la possibilité de protonation sur les deux azotes intracycliques pourrait également jouer un rôle non négligeable.

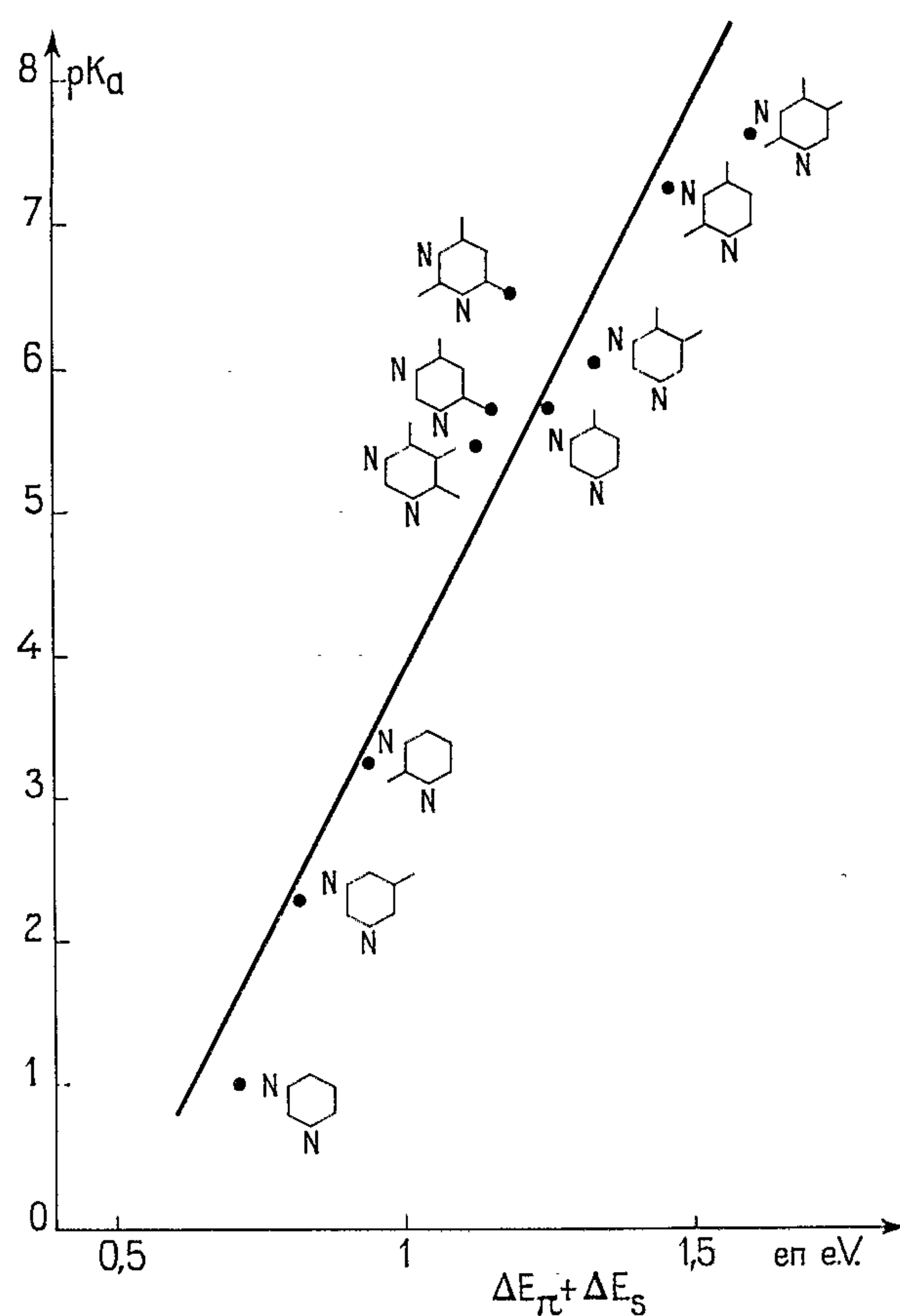


Fig. 4.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) O. Chalvet, R. Daudel et F. Peradejordi, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 709.

([2]) F. Peradejordi, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 393.

([3]) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782.

([4]) H. Kon, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28, 1955, p. 275.

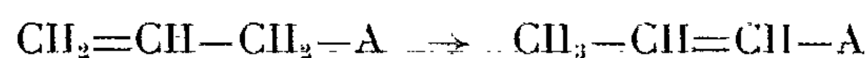
([5]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

([6]) A. Albert, R. Goldacre et J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240; S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2071; Albert, Brown et Chesseman, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1960.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques par isomérisation d'éthers α-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Richard Mantione**, transmise par M. Marcel Delépine.

Divers composés acétyléniques α substitués (éthers-oxydes, thio-éthers, amines) ont été préparés et transformés en leurs isomères alléniques. Les allényl-thio-éthers ont pu être isolés. Les éthers oxydes alléniques sont hydrolysés, en milieu acide, en carbonylés α-éthyléniques.

La migration d'une liaison éthylénique terminale



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}A \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}A$$

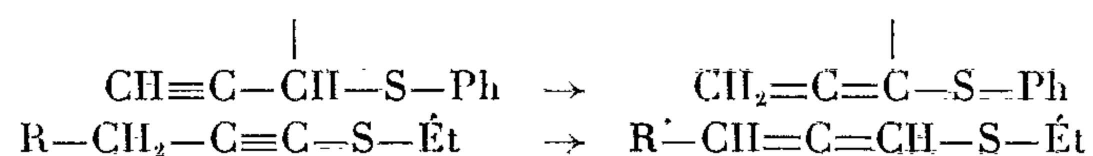
est possible si A = Ph, R (1), OR (2), SR (3), NR_2 (4); elle est réalisée au moyen de bases fortes diverses.

Les composés acétyléniques porteurs de groupes attracteurs d'électrons donnent lieu, dans ces conditions, à un dédoublement de la liaison triple en deux liaisons doubles. L'attraction par effet mésomère est illustrée par l'isomérisation des acides (5)



$$R{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH \rightarrow R{-}CH{=}C{=}CH{-}COOH.$$

L'influence des groupes attracteurs par effet inductif a été peu étudiée. On peut signaler toutefois l'isomérisation des thio-éthers propargyliques (6) ainsi que la transformation des éthylthio-1 alcynes-1 (7) en thio-éthers alléniques,



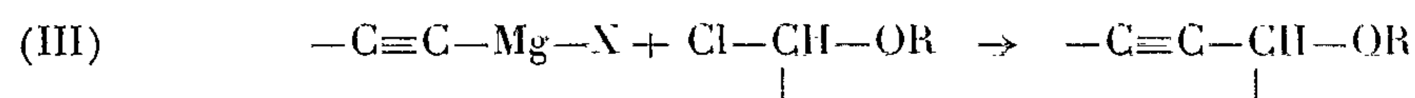
$$CH{\equiv}C{-}\overset{|}{C}H{-}S{-}Ph \rightarrow CH_2{=}C{=}\overset{|}{C}{-}S{-}Ph$$
$$R{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}S{-}Et \rightarrow R{-}CH{=}C{=}CH{-}S{-}Et$$

Nos premiers résultats concernant les composés (I) et surtout (II)



$$\underset{(I)}{R{-}C{\equiv}C{-}CH{-}A} \qquad \underset{(II)}{Ph{-}C{\equiv}C{-}CH{-}A}$$

(A = OR, SR, NR_2) font l'objet de cette Note.



$$\text{(III)} \qquad {-}C{\equiv}C{-}Mg{-}X + Cl{-}\underset{|}{C}H{-}OR \rightarrow {-}C{\equiv}C{-}\underset{|}{C}H{-}OR$$

Tableau I.

Nos.	Éthers α-acétyléniques.	É (°C).		n_d^t.	Rdt (%).
1.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}Ét$	68/0,3	n_d^{21}	1,5385	71
2.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}O{-}Ét$	78/0,5	n_d^{20}	1,5278	70
3.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(Ét){-}O{-}Ét$	71/0,1	n_d^{20}	1,520	50
4.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(n{-}C_3H_7){-}O{-}Ét$	77/0,1	n_d^{20}	1,5170	70
5.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(n{-}C_5H_{11}){-}O{-}Ét$	113/0,1	$n_d^{21,5}$	1,5092	55
6.....	$Ph{-}C{\equiv}C{-}CH(Ph){-}O{-}Ét$	144/0,1	n_d^{21}	1,630	55
7.....	$n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}Ét$	73/15	n_d^{20}	1,4325	65
8.....	$n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CH(n{-}C_3H_7){-}O{-}Ét$	98/15	n_d^{20}	1,4352	60
9.....	$n{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CH(Ph){-}O{-}Ét$	98/0,2	n_d^{22}	1,5015	55
10.....	$n{-}C_5H_{11}{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}Ét$	87/13	n_d^{20}	1,4371	66

Les éthers α-acétyléniques (III) ont été préparés, dans de bonnes conditions, en condensant les magnésiens acétyléniques sur les éthers α-chlorés (tableau I)

Une réaction apparentée a conduit aux amines α-acétyléniques (IV) décrites dans le tableau II.

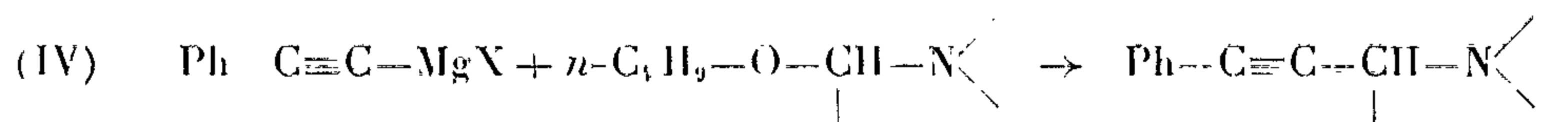
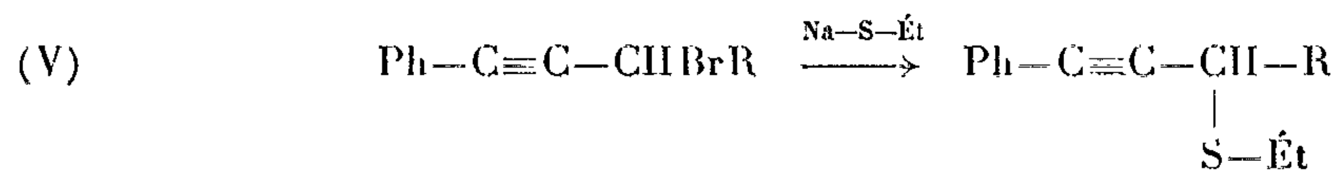


TABLEAU II.

	É (°C).	n_d^t.	Rdt (%).
Ph—C≡C—CH_2—N—$Ét_2$.......	$85/_{0,15}$	n_d^{15} 1,5369	57
Ph—C≡C—CH(Ph)N$(CH_3)_2$...	$122/_{0,1}$	n_d^{20} 1,5835	23
Ph—C≡C—CH_2—N(Ét)Ph.....	F 60 (alcool)	–	18

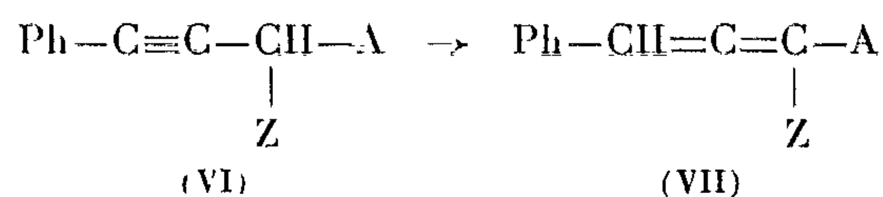
Les thio-éthers α-acétyléniques (V) ont été obtenus en condensant les bromures α-acétyléniques sur C_2H_5SNa.



	É (°C).	n_d^t.	Rdt (%).
R = CH_3......................	$87\text{-}89/_{0,1}$	n_d^{24} 1,5723	60
R = Ét........................	$93/_{0,09}$	n_d^{22} 1,5652	85
R = n-C_5H_{11}..................	$125/_{0,08}$	n_d^{23} 2,5470	61

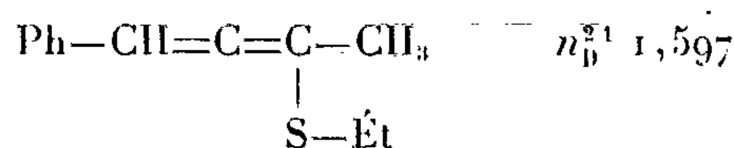
Il est à remarquer que, dans cette condensation, le milieu alcalin provoque déjà une isomérisation partielle en allényl-thio-éther.

Isomérisation. — En milieu diméthyl sulfoxyde et en présence de tertiobutylate de potassium ces composés acétyléniques sont isomérisés en alléniques (VII)



L'isomérisation des éthers-oxydes (VI, A = OR) est difficile si R (alcoyle) remplace Ph, mais dans ce dernier cas cependant un substituant Z = Ph la favorise.

Les dérivés alléniques (VII, A = SR) s'obtiennent de façon presque quantitative. Plus stables que leurs analogues oxygénés, ils ont pu être isolés; leur structure a été confirmée par infrarouge.



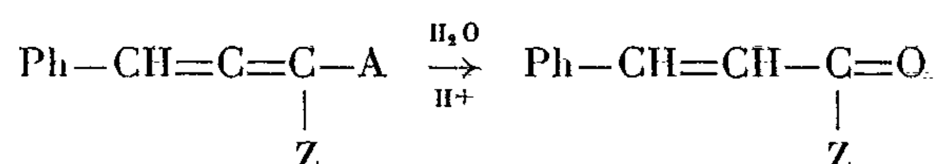
Bande d'absorption caractéristique de l'allène à 1940 cm^{-1}.

Les amines (IV) donnent difficilement, dans ces conditions des amines alléniques. Toutefois, Ph—C≡C—CH (Ph) N $(CH_3)_2$ engendre Ph—CH=C=C (Ph)—NMe_2 transformée en



PhCH=CH—CO—Ph;

2.4 DNPH, F 253°. Les alléniques (VII) ont été hydrolysés, en milieu acide, en aldéhydes (Z = H) ou cétones (Z = R) α-éthyléniques (tableau III).



Ph—CH=C=C(Z)—A $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ Ph—CH=CH—C(Z)=O

TABLEAU III.

Éther (III).	Aldéhyde ou cétone.	É (°C).	Rdt (%).	Analyse (%) calculé.	Analyse (%) trouvé.	Dérivés caractéristiques.
1...	Ph—CH=CH—CHO	$78/_{0,5}$	50	–	–	2.4 DNPH, F 257° Acide, F 133°
2...	Ph—CH=CH—CO—CH_3	$76/_{0,15}$ F 40	67	C 82,2 H 6,85	82,03 6,76	2.4 DNPH, F 225° S. C., F 188°
3...	Ph—CH=CH—CO—Ét	$90/_{0,15}$ F 38	50	C 82,5 H 7,50	82,05 7,54	2.4 DNPH, F 215°
4...	Ph—CH=CH—CO—$C_nC_3H_7$	$88/_{0,08}$	55	–	–	2.4 DNPH, F 187° S. C., 154°
5...	Ph—CH=CH—CO—$C_nC_5H_{11}$	–	44	C 83,16 H 8,91	82,88 8,78	2,4 DNPH, F 148-150°
6...	Ph—CH=CH—CO—Ph	F 57-58	20	C 86,54 H 5,77	86,49 5,57	2.4 DNPH, F 249°
9...	n-C_4H_9CH=CH—CO—Ph	$107/_{0,1}$	66	C 82,98 H 8,51	82,97 8,70	2.4 DNPH, F 131°

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) A. Schriesheim, J. E. Hofmann et C. A. Rowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3731.

(2) T. J. Prosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1701; C. C. Price et W. H. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1773.

(3) D. S. Tarbell et M. A. Mc Call, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 48; D. S. Tarbell et W. E. Lovett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2259; C. C. Price et W. H. Snyder, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 4639.

(4) C. C. Price et W. H. Snyder, *Tetrahedron letters*, 2, 1962, p. 69.

(5) G. H. Mansfield et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4761.

(6) G. Pourcelot, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1630; G. Pourcelot, P. Cadiot, Minh le Quan et M. P. Simonnin, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1278.

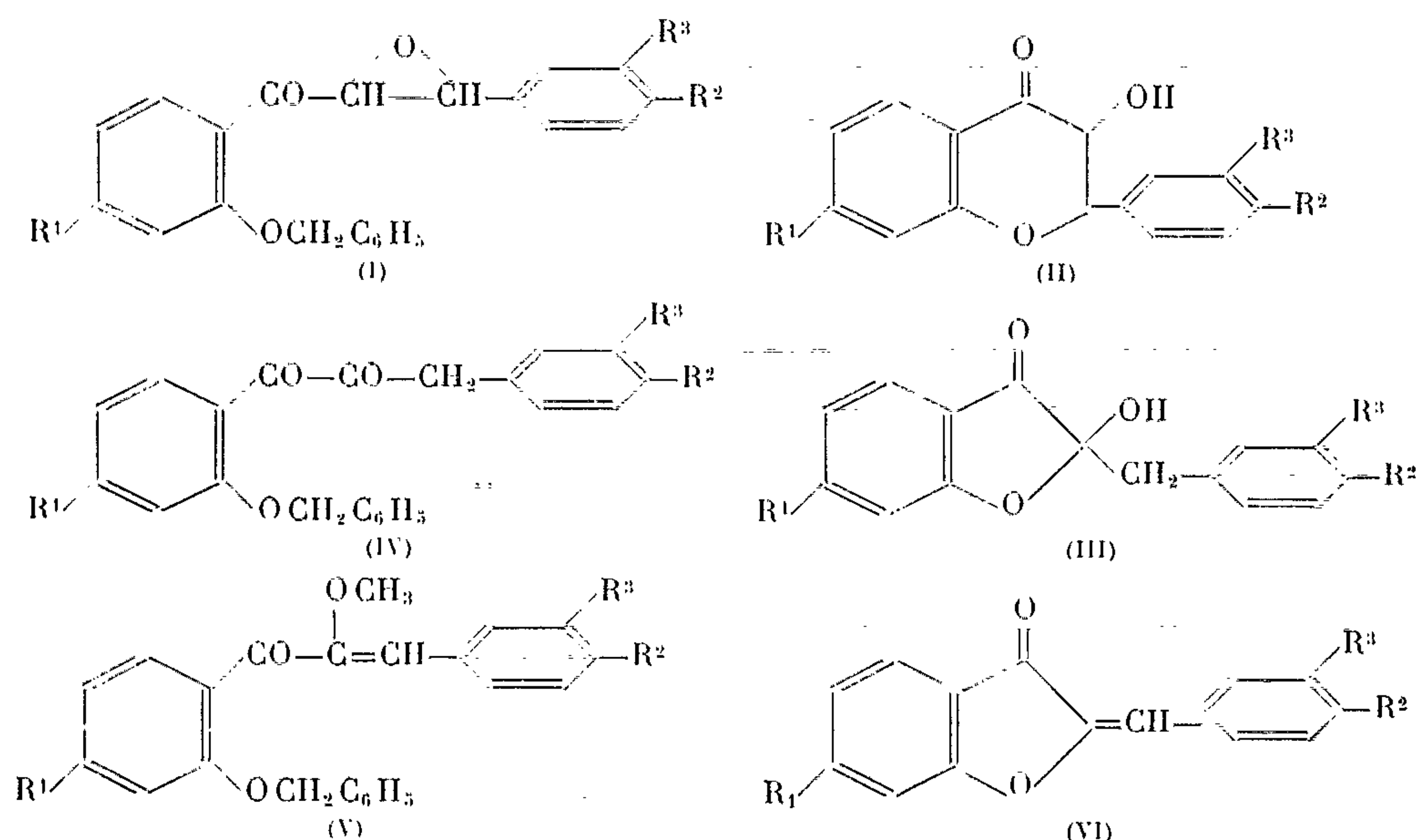
(7) L. Brandsma, H. E. Wijers et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 82, 1963, p. 1040.

(*Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau mode de synthèse des hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3.* Note de MM. **Jean Chopin**, **Pierre Durual** et Mlle **Michèle Chadenson**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isomérisation des époxydes de benzyloxy-2′ chalcones en α-dicétones permet d'obtenir, par débenzylation acide de ces dernières, les hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 correspondantes.

Dans une Note précédente ([1]), deux d'entre nous avaient décrit la transformation de certains époxydes de benzyloxy-2′ chalcones (I, $R^1 = H$ ou OCH_3, $R^2 = R^3 = H$) en hydroxy-3 flavanones (II). Nous montrons cette fois que de tels époxydes peuvent également servir de matières premières pour la préparation d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) en passant par l'intermédiaire des α-dicétones (IV) correspondantes.



Le passage des époxydes (I) aux α-dicétones (IV) s'effectue simplement par traitement par l'acétate de sodium dans l'acide acétique au reflux ([2]) lorsque le noyau B est substitué par des restes alcoxy.

Pour $R^2 = R^3 = H$, les époxydes ne sont pas isomérisés par le traitement précédent et il est nécessaire de passer, par action de $SnCl_4$ dans le benzène ([3]), aux chlorhydrines (—CO—CHOH—CHCl—) correspondantes, transformées ensuite en α-dicétones par traitement à l'acétate de sodium dans l'alcool. La débenzylation des α-dicétones (IV) par HCl en milieu acétique conduit directement aux hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III).

Nous avons obtenu les mêmes hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) par action de HCl dans l'acide acétique sur les benzyloxy-2′ α-méthoxy-chalcones (V). En milieu alcoolique, ces chalcones (V) sont seulement

déméthylées par HCl et conduisent aux α-dicétones (IV). La structure des coumaranones (III) a été vérifiée, soit par comparaison avec les produits de transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones (II, $R^1 = H$), soit par comparaison des aurones (VI) obtenues par déshydratation avec des échantillons synthétiques.

Les époxydes (I), les α-dicétones (IV) et les coumaranones (III) de la série résorcylique ($R^1 = OCH_3$) présentent trois bandes d'absorption dans l'ultraviolet, au voisinage de 235, 280 et 315-325 mμ, en accord avec les spectres donnés par King, White et Hugues [4] pour deux produits naturels du type (III) ($R^1 = OH$, $R^3 = OH$, $R^2 = OH$ ou OCH_3). Il paraît donc probable que la substance présentant un maximum unique à 290 mμ, synthétisée par une autre voie par Grover, Jain et Seshadri [5], n'est pas la diméthoxy-4'.6 hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 attendue par ces auteurs.

Époxydes des benzyloxy-2' chalcones (I) :

— *méthoxy-4* ($R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OCH_3$), F 105°, λ_{max}^{EtOH} 258 et 314 mμ. Analyse : $C_{23}H_{20}O_4$, calculé %, C 76,65; H 5,59; trouvé %, C 76,70; H 5,55;

— *diméthoxy-4.4'* ($R^1 = R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$), F 95°, λ_{max}^{EtOH} 231, 278 et 312 mμ. Analyse : $C_{24}H_{22}O_5$, calculé %, C 73,83; H 5,68; trouvé %, C 73,85; H 5,61;

— *benzyloxy-4 méthoxy-4'* ($R^1 = OCH_3$, $R^2 = OCH_2C_6H_5$, $R^3 = H$), F 107°, λ_{max}^{EtOH} 231, 278 et 313 mμ. Analyse : $C_{30}H_{26}O_5$, calculé %, C 77,23; H 5,62; trouvé %, C 77,43; H 5,83;

— *triméthoxy-3.4.4'* ($R^1 = R^2 = R^3 = OCH_3$), F 100°, λ_{max}^{EtOH} 233, 280 et 310 mμ. Analyse : $C_{25}H_{24}O_6$, calculé %, C 71,41; H 5,75; trouvé %, C 71,49; H 5,81.

Chlorhydrines :

— (benzyloxy-2' phényl)-1 hydroxy-2 chloro-3 phényl-3 propanone-1 ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), F 108° [litt. 106-107° [6]];

— (benzyloxy-2' méthoxy-4' phényl)-1 hydroxy-2 chloro-3 phényl-3 propanone-1 ($R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$), F 126°, λ_{max}^{EtOH} 228, 272 et 305 mμ. Analyse : $C_{23}H_{21}O_4Cl$, calculé %, C 69,60; H 5,33; trouvé %, C 69,58; H 5,40.

α-dicétones : (benzyloxy-2' phényl)-1 phényl-3 propanediones-1.2 (IV) :

— $R^1 = R^2 = R^3 = H$, F 74°, λ_{max}^{EtOH} 259 et 324 mμ, $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1660 et 1710 cm^{-1}. Analyse : $C_{22}H_{18}O_3$, calculé %, C 79,98; H 5,49; trouvé %, C 79,87; H 5,47;

— $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OCH_3$, F 98°, λ_{max} 259 et 323 mμ. Analyse : $C_{23}H_{20}O_4$, calculé %, C 76,65; H 5,59; trouvé %, C 76,51, H 5,66;

— $R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$, F 86°, λ_{max} 233, 280 et 319 mμ. Analyse : $C_{23}H_{20}O_4$, calculé %, C 76,65; H 5,59; trouvé %, C 76,60; H 5,69;

— $R^1 = R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$, F 92°, λ_{max} 228, 280 et 320 mμ. Analyse : $C_{24}H_{22}O_5$, calculé %, C 73,83; H 5,68; trouvé %, C 73,91; H 5,65;

— $R^1 = R^2 = R^3 = OCH_3$, F 79°, λ_{max} 232, 280 et 319 mμ. Analyse : $C_{25}H_{24}O_6$, calculé %, C 71,41; H 5,75; trouvé %, C 71,47; H 5,64.

Benzyloxy-2' α-méthoxychalcones (V) :

— benzyloxy-4' ($R^1 = OCH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = H$), F 120°, λ_{max}^{EtOH} 230 et 307 mμ. Analyse : $C_{30}H_{26}O_4$, calculé %, C 79,98; H 5,82; trouvé %, C 80,10; H 5,95;

— tribenzyloxy-3.4.4' ($R^1 = R^2 = R^3 = OCH_2C_6H_5$), F 108-109°, λ_{max} 245 et 346 mμ. Analyse : $C_{44}H_{38}O_6$, calculé %, C 79,74; H 5,78; trouvé %, C 79,83; H 5,75;

— méthoxy-4' ($R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$), F 95-96°, λ_{max} 230 et 307 mμ. Analyse : $C_{24}H_{22}O_4$, calculé %, C 76,98; H 5,92; trouvé %, C 76,87; H 5,91;

— diméthoxy-4.4' ($R^1 = R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$), F 92-93°, λ_{max} 234 et 336 mμ. Analyse : $C_{25}H_{24}O_5$, calculé %, C 74,24; H 5,98; trouvé %, C 74,36; H 6,08.

Hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) :

— $R^1 = R^2 = R^3 = H$, F 104°, λ_{max}^{EtOH} 256 et 336 mμ, $\nu_{C=O}^{KBr}$ 1705 cm^{-1}, obtenue à partir de l'α-dicétone (IV) et identique au produit de transposition alcaline de l'hydroxy-3 flavanone (II) [7];

— *méthoxy-4'* ($R^1 = R^3 = H$, $R^2 = OCH_3$), F 120°, λ_{max} 256 et 336 mμ, $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}. Analyse : $C_{16}H_{14}O_4$, calculé %, C 71,10; H 5,22; trouvé %, C 71,12; H 5,23, obtenue à partir de l'α-dicétone (IV) et identique au produit obtenu par transposition alcaline de l'hydroxy-3 méthoxy-4' flavanone (II) préparée suivant [8];

— *hydroxy-6* ($R^1 = OH$, $R^2 = R^3 = H$), F 186-187°, λ_{max} 236, 280 et 326 mμ, $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}. Analyse : $C_{15}H_{12}O_4$, calculé %, C 70,30; H 4,72; trouvé %, C 70,44; H 4,75, obtenue à partir de l'α-méthoxychalcone (V, $R^1 = OCH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = H$); la déshydratation par SO_4H_2 conduit à l'aurone (VI) correspondante, F 263-265° [litt. 261-262° [9]], λ_{max} 344 mμ, identique au produit de déméthylation par le chlorhydrate de pyridine de la méthoxy-6 aurone synthétisée suivant [10];

— *méthoxy-6* ($R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = H$), F 120°, λ_{max} 235, 276 et 326 mμ, $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}. Analyse : $C_{16}H_{14}O_4$, calculé %, C 71,10; H 5,22; trouvé %, C 71,03; H 5,30, obtenue à partir de l'α-dicétone (IV), de l'α-méthoxychalcone (V) ou de la chlorhydrine par HCl acétique. Sa déshydratation par SO_4H_2 donne un produit F 145°, λ_{max} 341 mμ identique à la méthoxy-6 aurone (VI) synthétique;

— *diméthoxy-4'.6* ($R^1 = R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$), F 111°, λ_{max} 227, 275 et 326 mμ, $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} [Grover, Jain et Seshadri [5] donnent F 146-147°, λ_{max} 290 mμ et $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1}]. Analyse : $C_{17}H_{16}O_5$, calculé %, C 67,99; H 5,37; trouvé %, C 67,92; H 5,38, obtenue à partir de l'α-dicétone (IV) et de l'α-méthoxychalcone (V). Sa déshydratation par SO_4H_2 donne la diméthoxy-4'.6 aurone, F 134-135°, λ_{max} 377 mμ, identique à un échantillon synthétique.

(1) J. Chopin et P. Durual, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 700.
(2) W. Baker et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1798.
(3) H. O. House, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1306.
(4) *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3234.
(5) *Indian J. Chem.*, 1, 1963, p. 429.
(6) R. Bognar et J. Stepanovsky, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 143.
(7) J. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1323.
(8) M. M. Bokadia, B. R. Brown et W. Cummings, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3308.
(9) K. J. Balakrishna, N. P. Rao et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 29 A, 1949, p. 394.
(10) K. V. Auwers et P. Pohl, *Ann. Chem.*, 405, 1914, p. 268.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

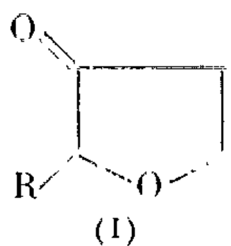
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alcoyl-2 tétrahydrofuranones-3.* Note de MM. **Gilbert Colovray** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoyl-2 oxa-3 hexane dinitriles, obtenus par cyanoéthylation des cyanhydrines d'aldéhydes aliphatiques sont transformés en diesters méthyliques selon la méthode de Pinner, puis cyclisés en alcoyl-2 carbométhoxy-4 tétrahydrofuranones-3 qui, par hydrolyse acide, donnent les alcoyl-2 tétrahydrofuranones-3.

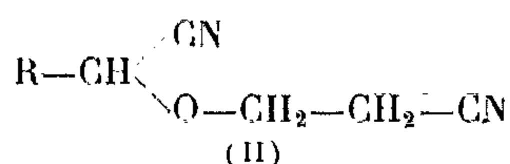
Une méthode générale de synthèse des alcoyl-2 tétrahydrofuranones-3 (I) a été entreprise en vue de préparer des composés isomères et homologues de la muscarine.

Les cyanhydrines des aldéhydes aliphatiques peuvent se cyanoéthyler en alcoyl-2 oxa-3 hexane dinitriles (II), composés incomplètement décrits ([1]). La purification de (II) nécessite souvent l'élimination de succinonitrile obtenu au cours de la réaction, par addition de l'acide cyanhydrique, régénéré à partir de la cyanhydrine, sur l'acrylonitrile. Par application de la méthode de Pinner, les dinitriles (II) conduisent aux diesters méthyliques correspondants (III) qui subissent la cyclisation selon Dieckmann, déjà signalée ([2]) pour (III; R = H), en donnant les alcoyl-2 carbométhoxy-4 tétrahydrofuranones-3 (IV). La structure de (IV) est confirmée par R. M. N. En particulier, l'éventuelle cyclisation du diester (III) sur le carbone substitué en 2 pour former l'isomère (V) ne se réalise pas.

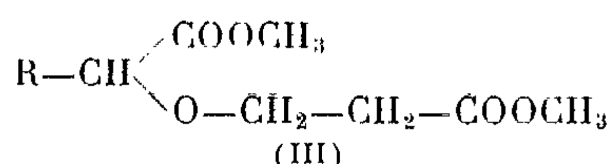
L'hydrolyse en milieu acide des composés (IV) conduit aux alcoyl-2 tétrahydrofuranones-3 (I) pratiquement inconnues. Les spectres infrarouges de (I) montrent, en particulier, une bande carbonyle déplacée vers $1770\ cm^{-1}$, conformément aux indications données par ([4]) dans le cas de la tétrahydrofuranone-3 (I; R = H).



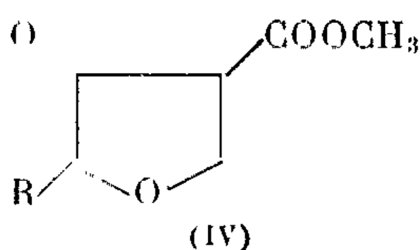
(I)



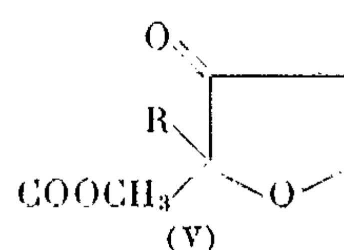
(II)



(III)



(IV)



(V)

Méthyl-2 *oxa*-3 *hexane dinitrile* $C_6H_8N_2O$ (II; R = CH_3); liquide, $É_{1,5}$ 105°; d_4^{25} 1,015; n_D^{25} 1,4276; Rdt 50 %; déjà décrit ([1]).

Éthyl-2 *oxa*-3 *hexane dinitrile* $C_7H_{10}N_2O$ (II; R = C_2H_5); liquide, $É_{0,6}$ 93°; d_4^{25} 0,991; n_D^{25} 1,4294; Rdt 68 %.

Propyl-2 *oxa*-3 *hexane dinitrile* $C_8H_{12}N_2O$ (II; R = *n*-C_3H_7); liquide, $É_{4,5}$ 132°; d_4^{25} 0,974; n_D^{25} 1,4335; Rdt 40 %.

Isopropyl-2 *oxa*-3 *hexane dinitrile* $C_8H_{12}N_2O$ (II; R = *i*-C_3H_7); liquide, $É_{13,5}$ 139°; d_4^{25} 0,971; n_D^{25} 1,4304; Rdt 54 %.

n-hexyl-2 *oxa*-3 *hexane dinitrile* $C_{11}H_{18}N_2O$ (II; R = *n*-C_6H_{13}); liquide, $É_{0,1}$ 112°; d_4^{25} 0,942; n_D^{25} 1,4404; Rdt 35 %.

Méthyl-2 *oxa*-3 *hexane dioate de méthyle* $C_8H_{14}O_5$ (III; R = CH_3), liquide, $É_{11}$ 114°; d_4^{25} 1,101; n_D^{25} 1,4248; Rdt 70 %.

Éthyl-2 *oxa*-3 *hexane dioate de méthyle* $C_9H_{16}O_5$ (III; R = C_2H_5); liquide, $É_{15}$ 127°; d_4^{25} 1,069; n_D^{25} 1,4271; Rdt 76 %.

Propyl-2 *oxa*-3 *hexane dioate de méthyle* $C_{10}H_{18}O_5$ (III; R = *n*-C_3H_7); liquide, $É_{16}$ 138°; d_4^{25} 1,058; n_D^{25} 1,4288; Rdt 77 %.

Isopropyl-2 *oxa*-3 *hexane dioate de méthyle* $C_{10}H_{18}O_5$ (III; R = *i*-C_3H_7); liquide, $É_{12}$ 125°; d_D^{25} 1,052; n_D^{25} 1,4283; Rdt 77 %.

n-hexyl-2 *oxa*-3 *hexane dioate de méthyle* $C_{13}H_{24}O_5$ (III; R = *n*-C_6H_{13}); liquide, $É_{16}$ 170°; d_4^{25} 1,009; n_D^{25} 1,4338; Rdt 72 %.

Méthyl-2 *carbométhoxy*-4 *tétrahydrofuranone*-3 $C_7H_{10}O_4$ (IV; R = CH_3); liquide, $É_{0,7}$ 71°; d_4^{25} 1,170; n_D^{25} 1,4466; Rdt 55 %.

Éthyl-2 *carbométhoxy*-4 *tétrahydrofuranone*-3 $C_8H_{12}O_4$ (IV; R = C_2H_5); liquide, $É_{0,4}$ 76°; d_4^{25} 1,137; n_D^{25} 1,4486; Rdt 42 %.

n-propyl-2 *carbométhoxy*-4 *tétrahydrofuranone*-3 $C_9H_{14}O_4$ (IV; R=*n*-C_3H_7); liquide, $É_{0,4}$ 86°; d_4^{25} 1,101; n_D^{25} 1,4498; Rdt 42,5 %.

i-propyl-2 *carbométhoxy*-4 *tétrahydrofuranone*-3 $C_9H_{14}O_4$ (IV; R=*i*-C_3H_7); liquide, $É_{0,4}$ 81°; d_4^{25} 1,104; n_D^{25} 1,4495; Rdt 43 %.

n-hexyl-2 *carbométhoxy*-4 *tétrahydrofuranone*-3 $C_{12}H_{20}O_4$ (IV; R=*n*-C_6H_{13}); liquide, $É_{0,4}$ 118°; d_4^{25} 1,030; n_4^{25} 1,4468; Rdt 40 %.

Méthyl-2 *tétrahydrofuranone*-3 $C_5H_8O_2$ (I; R = CH_3); liquide, $É_{740}$ 136°; d_4^{25} 1,022; n_D^{25} 1,4284; Rdt 62 %. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 181° (alcool).

Éthyl-2 *tétrahydrofuranone*-3 $C_6H_{10}O_2$ (I; R = C_2H_5); liquide, $É_{15}$ 54°; d_4^{25} 1,009; n_D^{25} 1,4324; Rdt 68 %; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 195° (alcool-chloroforme).

n-propyl-2 *tétrahydrofuranone*-3 $C_7H_{12}O_2$ (I; R = *n*-C_3H_7); liquide, $É_{15}$ 71°; d_4^{25} 0,983; n_D^{25} 1,4357; Rdt 74 %; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 116° (alcool).

i-propyl-2 *tétrahydrofuranone*-3 $C_7H_{12}O_2$ (I; R = *i*-C_3H_7); liquide, $É_{15}$ 62°; d_4^{25} 0,982; n_D^{25} 1,4352; Rdt 67 %, déjà décrit par ([3]); *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 136° (alcool).

n-hexyl-2 tétrahydrofuranone-3 $C_{10}H_{18}O_2$ (I; R = n-C_6H_{13}); liquide, $É_{15}$ 118°; d_4^{25} 0,942; n_D^{25} 1,4428; Rdt 66 %; *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 84° (alcool).

(1) V. L. Hansley, U. S. P. n° 2.333.782, 1943; *Chem. Abstr.*, 38, 1944, p. 2349.
(2) V. E. Kolchin et N. S. Vul'fson, *J. gen. Chem. U. R. S. S.*, 32, 1962, p. 3658; *Chem. Abstr.*, 58, 1963, p. 13888.
(3) I. N. Nazarov, A. A. Akhrem et V. V. Kokhomskaya, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1957, p. 80; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 10514.
(4) J. H. Sperna-Weiland, H. Dijkstra et A. B. Pik, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 82, 1963, p. 651.

(*École Supérieure de Chimie industrielle* et *Faculté des Sciences*, 93, *rue Pasteur*, *Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation thermique entre esters β-cétoniques et phénols : Étude du mécanisme.* Note de MM. **Darius Molho** et **Jacques Aknin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique entre esters β-cétoniques et certains phénols conduit aux chromones correspondantes. On a observé : 1° que le *m*-diméthylaminophénol et les aroylacétates d'éthyle permettent l'isolement d'intermédiaires à cette condensation : les *o*-hydroxydiaroylméthanes (I) cyclisables ultérieurement en flavones (II); 2° que l'acétylacétate d'α-naphtyle donne lieu à une transposition de Fries, thermique, en la chromone correspondante. Ces faits permettent d'envisager que la condensation thermique s'effectue par transestérification, suivie de migration de Fries et que la β-dicétone obtenue se cyclise en chromone.

La condensation des esters β-cétoniques et des phénols effectuée en présence de catalyseurs d'ionisation, connue de longue date sous le nom de réaction de Pechmann, conduit ordinairement à des coumarines. En 1951, l'un de nous avec Mentzer et Vercier ([1]), montrait que les polyphénols et les esters β-cétoniques, condensés par voie purement thermique, sans catalyseur ni solvant, aboutissaient par contre préférentiellement aux chromones. Depuis, cette méthode dite « de condensation thermique » a permis la synthèse aisée d'un grand nombre de chromones ou flavones naturelles ([2]).

Cependant le mécanisme d'une telle condensation thermique n'a pas été élucidé, encore que de nombreuses hypothèses aient été énoncées à ce sujet. C'est ainsi que Pillon ([3]) en 1954 et Mentzer ([2]) en 1955, admettent que la formation des γ-benzopyrones est liée à l'existence de la forme énolique de l'ester β-cétonique, dont l'hydroxyle se déshydrate avec l'hydroxyle du phénol. Également en 1954, Lacey ([4]) suggère que la formation de γ-benzopyrone est attribuable à une éthérification à haute température conduisant à un phénoxyacrylate d'éthyle, lequel se cyclise ultérieurement.

Par contre, dès 1953, l'un de nous ([5]) envisageait qu'en condensation thermique, l'ester β-cétonique intervenait sous sa forme cétonique et que dans ces conditions, seul le groupement carbéthoxyle était primitivement réactif. Une telle hypothèse, supposait comme intermédiaire la formation d'une β-dicétone, susceptible de se cycliser en γ-benzopyrone par déshydratation consécutive d'après le schéma A.

Cette hypothèse n'est valable que si l'on peut isoler l'intermédiaire β-dicétonique. D'ailleurs Doyle et coll. ([6]) qui ont préparé des dérivés dicétoniques de cette nature, par une réaction de type Baker-Venkataraman, ont constaté leur cyclisation en chromones par simple chauffage au-dessus

du point de fusion, c'est-à-dire dans les conditions mêmes de la condensation thermique.

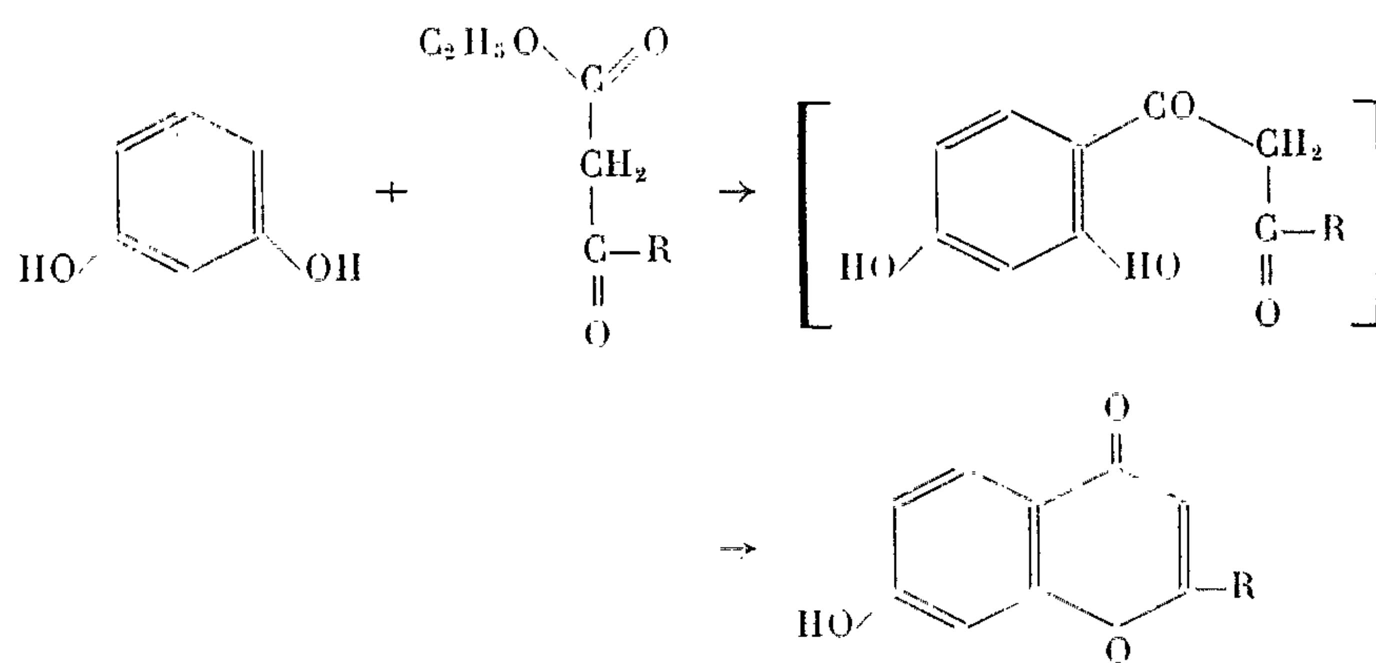
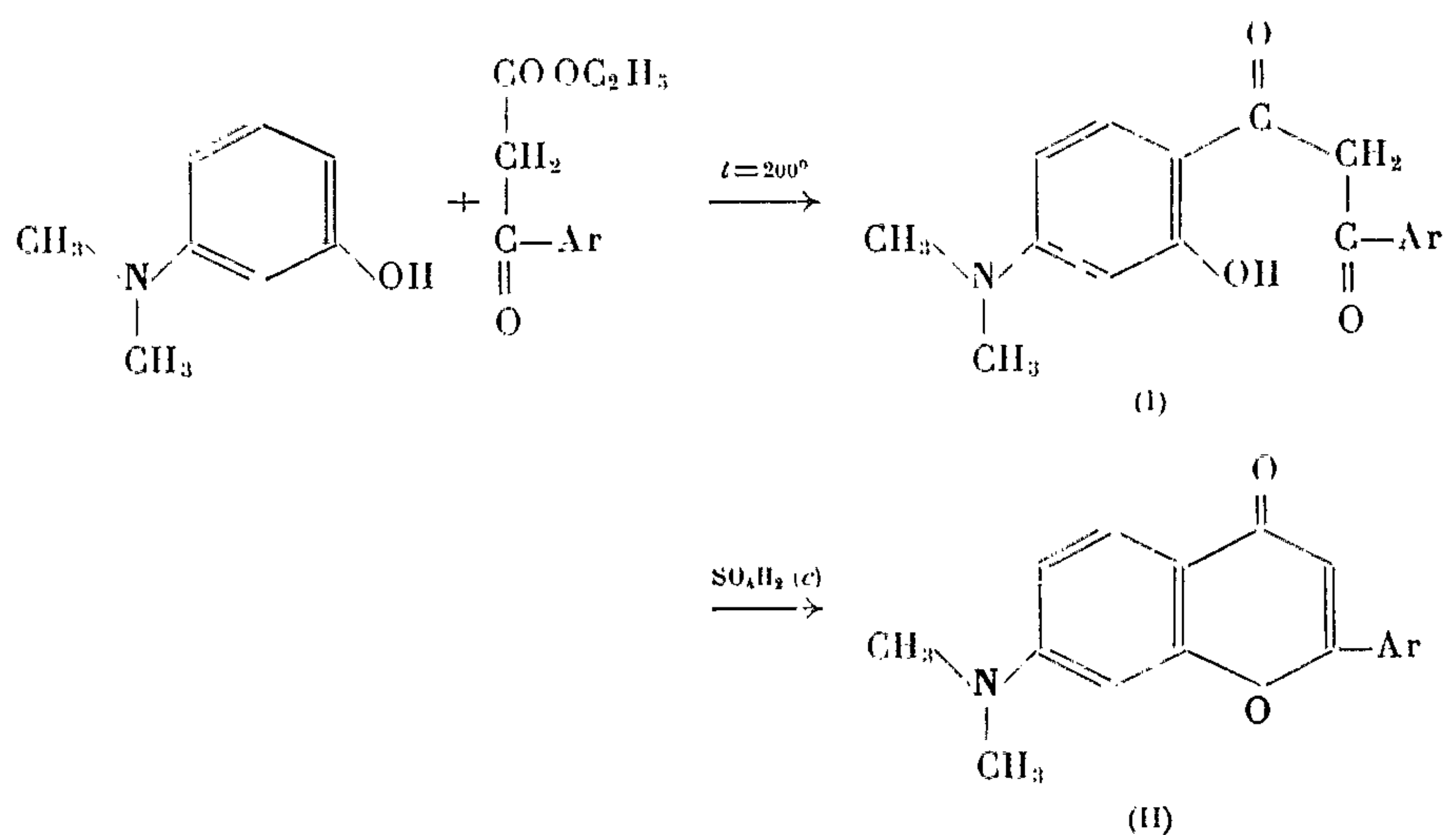


Schéma A.

Nous avons observé les faits suivants :

Si les polyphénols (phloroglucine, résorcine, orcine) et certains monophénols réactifs (naphtols, diméthylphloroglucine) ne donnent naissance avec les esters β-cétoniques qu'aux chromones correspondantes sans qu'il soit possible d'isoler d'intermédiaires, en revanche un monophénol particulier le *m*-diméthylaminophénol se condense avec les aroylacétates d'éthyle par voie thermique non pas en flavones (II) mais bien en orthohydroxydiaroylméthanes non cyclisés (I).



Ces dérivés de couleur orangée sont solubles dans la soude diluée, donnent une réaction vert foncé au perchlorure de fer alcoolique, sont cyclisables en flavones (II) par l'acide sulfurique à froid et présentent un spectre infrarouge caractéristique.

Nous avons ainsi préparé les corps suivants :

I—Ar=C_6H_5. *Diméthylamino-4 hydroxy-2 dibenzoyl méthane :* $C_{17}H_{17}NO_3$, F 192° (alcool). Calculé %, C 72,30; H 6,05; N 4,98; trouvé %, C 72,40; H 6,24; N 5,21. Spectre infrarouge, λ_{max} (CO) 6,22 μ.

I—Ar=$C_6H_5—OCH_3$ (*p*). *Diméthylamino-4 hydroxy-2 méthoxy-4′ dibenzoylméthane*, $C_{18}H_{19}NO_4$. : F 153° (alcool). Calculé %, C 68,99; H 6,11; N 4,47; trouvé %, C 69,29; H 6,36; N 4,51. Spectre infrarouge λ_{max} (CO) 6,23 μ.

II—Ar=C_6H_5. *Diméthyl amino-7 flavone*, $C_{17}H_{15}NO_2$: F 171° (alcool). Calculé %, C 76,96; H 5,70; N 5,28; trouvé %, C 77,12; H 5,91; N 5,28. Spectre infrarouge λ_{max} (CO) 6,1 μ.

II—Ar=$C_6H_5—OCH_3$ (*p*). *Diméthyl amino-7 méthoxy-4′ flavone*, $C_{18}H_{17}NO_3$: F 160° (alcool). N %, calculé 4,74; trouvé 4,63. Spectre infrarouge λ_{max} (CO) 6,1 μ.

Il est à noter que ce même *m*-diméthylaminophénol, chauffé dans les mêmes conditions avec l'acétylacétate d'éthyle ne conduit qu'à la structure cyclisée correspondante : la méthyl-2 diméthyl amino-7 chromone [$C_{12}H_{13}NO_2$, F 160° (H_2O), N %, calculé 6,89; trouvé 7,25; infrarouge λ_{max} (CO) 6,10 μ] différente d'ailleurs de la coumarine isomère, la méthyl-4 diméthyl amino-7 coumarine [F 143°, λ_{max} (CO) 5,8 μ] obtenue en présence de chlorure de zinc.

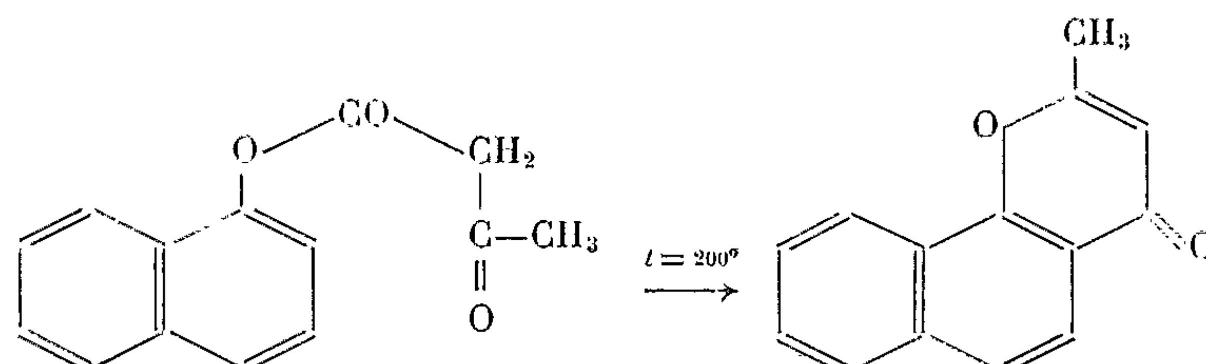
En conséquence, puisque dans quelques cas favorables, il est possible d'isoler au cours de condensations thermiques entre phénols et esters β-cétoniques, des intermédiaires β-dicétoniques, il est permis d'envisager ces condensations comme étant un cas particulier de la condensation de Claisen thermique entre un groupement ester activé par un groupement acyle inducteur et un phénol capable de réagir sous forme cétonique.

Cependant, on pouvait se demander si un précurseur de ces β-dicétones, non isolable, car instable en condensation thermique, n'avait pas pu se former. On sait en effet depuis Bader et Vogel ([7]) que les esters β-cétoniques et les malonates donnent lieu à une transestérification extrêmement facile avec différents alcools par voie purement thermique et à des températures beaucoup plus basses que celles nécessitées par nos condensations. Néanmoins Lacey ([4]), ayant préparé l'acétylacétate de phényle constatait que ce dérivé subissait une thermolyse pour redonner le phénol de départ, si l'on tentait simplement de le distiller.

Or nous savons qu'en condensation thermique, seuls les polyphénols et certains monophénols réactifs donnent naissance à des chromones, alors que les monophénols ordinaires (phénol, crésols, halogénophénols) sont inertes. C'est pourquoi nous avons préparé l'acétylacétate de l'α-naphtol, phénol particulièrement réactif en condensation thermique. L'acétylacétate d'α-naphtyle ([4]) obtenu, par action du dicétène sur l'α-naphtol, soumis à un chauffage à 200°, sans catalyseur ni solvant, nous a

donné uniquement de la méthyl-2 benzo-7.8 chromone [F 179° (alcool); infrarouge λ_{max} (CO) 6,10 μ], authentifiée par comparaison avec un échantillon de référence. Nous n'avons pas trouvé trace de coumarine.

Nous avons donc assisté, dans cet exemple, à une véritable transposition de Fries thermique.



Ces données expérimentales nous permettent dès lors, d'envisager la condensation thermique entre phénols et esters β-cétoniques, comme s'effectuant d'après les étapes suivantes :

1° transestérification;

2° migration de Fries et formation d'une dicétone;

3° cyclisation de la β-dicétone en chromone.

(1) C. MENTZER, D. MOLHO et P. VERCIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 19, n° 5, 1952, p. 91.
(2) D. PILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 9.
(3) C. MENTZER, *Hétérocycles oxygénés*, Colloque du C. N. R. S., 1955, p. 215.
(4) LACEY, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 854.
(5) D. MOLHO, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1953.
(6) DOYLE et coll., *Proc. Roy. Dublin Soc.*, 24, 1948, p. 291.
(7) BADER et VOGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4195 et 74, 1952, p. 3992.

(*Laboratoire de Chimie,*
Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.)

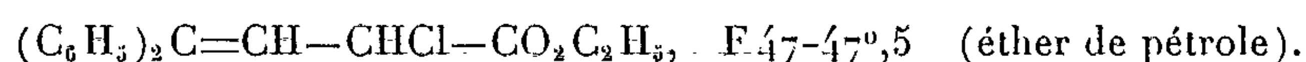
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de la diphényl acroléine. Esters du diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 oïque.* Note de MM. **René Rambaud** et **Bernard Cheminat**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 nitrile en présence d'éthanol saturé de HCl, conduit au diphényl-4.4, chloro-2, butène-3 oate d'éthyle; en présence de méthanol, il mène au diphényl-4.4, méthoxy-4, butène-2 oate de méthyle.
L'acide-alcool, par estérification directe, en présence d'acide benzène sulfonique, conduit principalement à des esters α éther-oxydes; son sel d'argent réagissant sur les iodures d'éthyle et de méthyle, donne les esters α hydroxylés. Ceux-ci sont plus économiquement atteints en utilisant $CuSO_4$ anhydre comme agent d'estérification.

Dans une Note précédente (1), nous avons signalé la synthèse par l'intermédiaire de son nitrile, du diphényl-4.4 hydroxy-2 butène-3 oïque. Nous avons préparé, depuis lors, divers esters éthyliques et méthyliques de cet acide-alcool.

Le nitrile, en solution saturée de HCl à basse température (— 15°C), donne :

1° Avec l'éthanol, un ester éthylique α chloré :



$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHCl{-}CO_2C_2H_5$, F 47-47°,5 (éther de pétrole).

Analyse. — $C_{18}H_{17}O_2Cl$: calculé %, C 72,0; H 5,67; O 11,2; Cl 11,8; trouvé %, C 71,8; H 5,49; O 10,6 : Cl 11,7.

Spectre infrarouge (solution dans le chloroforme entre 2,5 et 7,5 μ, dans le sulfure de carbone entre 7,5 et 15 μ) :

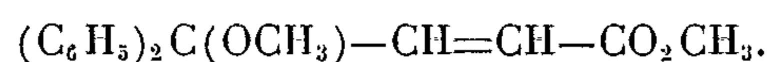
5,75 μ.....	C=O ester	14,32 μ.....	Noyau arom. monosubst.
6,17 μ.....	C=C conjuguée		

Lorsqu'on détermine l'indice de saponification de cet ester, l'halogène est rapidement et totalement minéralisé : P. M., calculé : 300; trouvé : 304. L'ester α chloré, par action d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, fournit un dérivé α acétylé, F 66-67° (C_2H_5OH-H_2O).

Analyse. — $C_{20}H_{20}O_4$: calculé %, C 74,1; H 6,17; O 19,7; trouvé %, C 74,0; H 6,12; O 19,5. P. M., calculé : 324; trouvé : 323 (saponification).

Avec l'ester éthylique α chloré naissent des huiles incristallisables. Leur distillation mène à formation d'une lactone antérieurement décrite (1), substance dont la genèse implique l'intervention d'un phénomène d'aniotropie.

2° Avec le méthanol un méthoxy-ester, que nous estimons de structure anormale. Résultant d'une transposition allylique, il répondrait à la formule du diphényl-4-4, méthoxy-4, butène-2 oate de méthyle :



$(C_6H_5)_2C(OCH_3){-}CH{=}CH{-}CO_2CH_3$.

Sa purification est délicate, le composé ayant tendance à se dégrader dans les solvants chauds. Recristallisé dans l'alcool éthylique, il fond à 81-81°,5. Analyse : $C_{18}H_{18}O_3$: calculé %, C 76,7; H 6,38; O 17,0; trouvé %, 76,7; H 6,71; O 16,4. P. M., calculé : 282; trouvé : 284 (saponification).

Spectre infrarouge :

5,83 μ.....	C=O ester	14,36 μ.....	Noyau arom. monosubst.
6,07 μ.....	C=C non conjuguée		

Le milieu, très fortement acide, dans lequel se déroulent les réactions précédentes doit être considéré comme le facteur favorable à la rupture hétérolytique du groupement alcool secondaire avec mise en jeu d'un ion hydroxyle.

L'estérification directe, en milieu très acide, du diphényl-4.4, hydroxy-2, butène-3 oïque ne peut en effet, de son côté, se borner à la formation de l'α-hydroxy-ester. La fonction alcool n'est pas mieux respectée que lorsqu'on travaille sur le nitrile : il y a, cette fois, formation d'esters α éthers.

1° Avec l'éthanol, de l'acide benzène sulfonique jouant le rôle de catalyseur, l'eau formée étant éliminée par entraînement azéotropique, le produit obtenu est principalement l'éther-sel éthylique α éthoxylé



$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOC_2H_5{-}CO_2C_2H_5$$

péniblement distillable (É$_{3-4}$ 217-219°).

Analyse. — $C_{20}H_{22}O_3$: calculé %, C 77,5; H 7,10; O 15,5; trouvé %, C 77,8; H 7,11; O 15,41.

Spectre infrarouge :

5,75 μ.....	C=O ester	14,32 μ.....	Noyau arom. munosubst.
6,15 μ.....	C=C conjuguée		

Un peu de diphényl-4.4 buténolide (1) l'accompagne.

2° Avec le méthanol, au cours d'un chauffage en vase clos, pendant 36 h, de l'acide benzène sulfonique jouant toujours le rôle d'agent d'estérification, naît essentiellement l'ester α méthoxylé



$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CHOCH_3{-}CO_2CH_3, \quad F\ 35\text{-}36°.$$

Cet ester est distillable (É$_3$ 204-206°).

Analyse. — $C_{18}H_{18}O_3$: calculé %, C 76,6; H 6,38; O 17,0; trouvé %, C 76,6; H 6,43; O 17,15. P. M., calculé : 282; trouvé : 282.

Spectre infrarouge :

5,73 μ.....	C=O ester	14,32 μ.....	Noyau arom. monosubst.
6,15 μ.....	C=C conjuguée		

Des esters du diphényl-4.4, hydroxy-2, butène-3 oïque sont cependant accessibles; l'action, classique, du sel d'argent de l'acide-alcool sur les iodures d'éthyle et de méthyle, nous a permis de préparer les deux plus simples :

1° L'ester éthylique $(C_6H_5)_2C=CH-CHOH-COOC_2H_5$ est liquide : $É_{1,5}$ 204-206°.

Analyse. — $C_{18}H_{18}O_3$: calculé %, C 76,6; H 6,38; O 17,02; trouvé %, C 76,3; H 6,57; O 17,21. P. M., calculé : 284; trouvé : 281 (saponification).

Spectre infrarouge :

5,79 μ.....	C=O ester	9,15 μ.....	C—O (OH second.)
6,15 μ.....	C=C conjuguée	14,32 μ.....	Noyau arom. monosubst.

Il donne par action de l'anhydride acétique, le même dérivé acétylé (F 66-67°) que celui auquel on accède à partir du chloro ester (F 47°) décrit ci-dessus.

2° L'ester méthylique est cristallisé (F 55-55°,5).

Analyse. — $C_{17}H_{16}O_3$: calculé %, C 76,2; H 5,97; O 17,9; trouvé %, C 76,0; H 5,97; O 18,06. P. M., calculé : 268; trouvé : 267 (saponification).

Spectre infrarouge :

5,78 μ.....	C=O ester	9,14 μ.....	C—O (alcool second.)
6,15 μ.....	C=C conjuguée	14,32 μ.....	Noyau arom. monosubst.

Son dérivé acétylé fond à 93-94°.

Analyse. — $C_{19}H_{18}O_4$: calculé %, C 73,5; H 5,8; O 20,6; trouvé %, C 73,5; H 5,88; O 20,7. P. M., calculé : 310; trouvé : 311 (saponification).

Ces mêmes α hydroxy-esters prennent naissance par action directe de l'acide sur l'alcool, si l'on prend soin d'éviter la présence d'agent fortement acide dans le milieu en évolution. L'acide-alcool lui-même, n'est pas suffisamment ionisé pour, s'il est seul, autocatalyser la réaction; mais, dans l'éthanol bouillant, en présence de $CuSO_4$ anhydre on peut produire, avec un bon rendement, l'éther-sel éthylique α hydroxylé.

La structure attribuée à nos différents produits repose déjà sur l'interprétation de leurs spectres infrarouges. Elle est confirmée par spectroscopie dans l'ultraviolet. Tous les composés décrits dans cette Note, à l'exception du seul diphényl-4.4 méthoxy-4, butène-2 oate de méthyle (F 81°) ont des spectres ultraviolets très voisins, présentant un maximum entre 253 et 258 mμ (notre acide-alcool : 253 mμ) avec un coefficient d'extinction molaire ε_{max} compris entre 8 300 et 19 600 (notre acide-alcool : 14 300). Cette particularité est attribuable à la conjugaison des deux noyaux aromatiques avec la double liaison éthylénique de la chaîne carbonée [diphényl-2.2 éthylène : 250 mμ, ε_{max} 11 000 [2]].

Le spectre du diphényl-4.4, méthoxy-4, butène-2 oate de méthyle est particulier. On y relève deux points d'inflexion, l'un à 235 mμ (ε 10 000), l'autre à 266 mμ (ε 1440).

(1) R. Rambaud et B. Cheminat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6182.
(2) V. Gold et F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2172.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'aromatisation en série stéroïde.* Note (*) de MM. **Josef Schmitt**, **Jacques J. Panouse**, **Pierre Jean Cornu**, **André Hallot**, **Hubert Pluchet** et **Pierre Comoy**, transmise par M. Max Mousseron.

Par action du bromure d'acétyle et de l'acide bromo-2 propionique sur les céto-3 stéroïdes méthylés en 10 et insaturés en 4-5, on obtient directement divers composés à noyaux aromatiques et plus particulièrement des méthyl-4 œstra-triènes-1.3.5 (10).

Dans le cadre de nos recherches sur les stéroïdes halogénés en 3 et insaturés en 3.5, **1** [1], nous avons été amenés à faire agir le bromure de bromo-2 propionyle sur la testostérone, selon la technique de Galinowsky et coll. [2]. Or, ayant utilisé dans une expérience un bromure d'acide légèrement impur, nous avons obtenu, à la place du bromo-diène **1** attendu, un stéroïde à noyau A aromatique. L'étude systématique de cette réaction nous a conduits à supposer que le bromo-diène de type **1** était attaqué par l'acide bromo-2 propionique que devait contenir le bromure d'acide de départ impur. L'expérience a confirmé cette hypothèse de travail.

En effet, lorsqu'on traite le composé **1** (R = O) [1], correspondant à l'androstène-dione **2**, par un excès d'acide bromo-2 propionique pendant plusieurs heures au bain-marie, on isole avec un bon rendement la méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10) one-17, **3**, déjà décrite dans la littérature [[3], [4]].

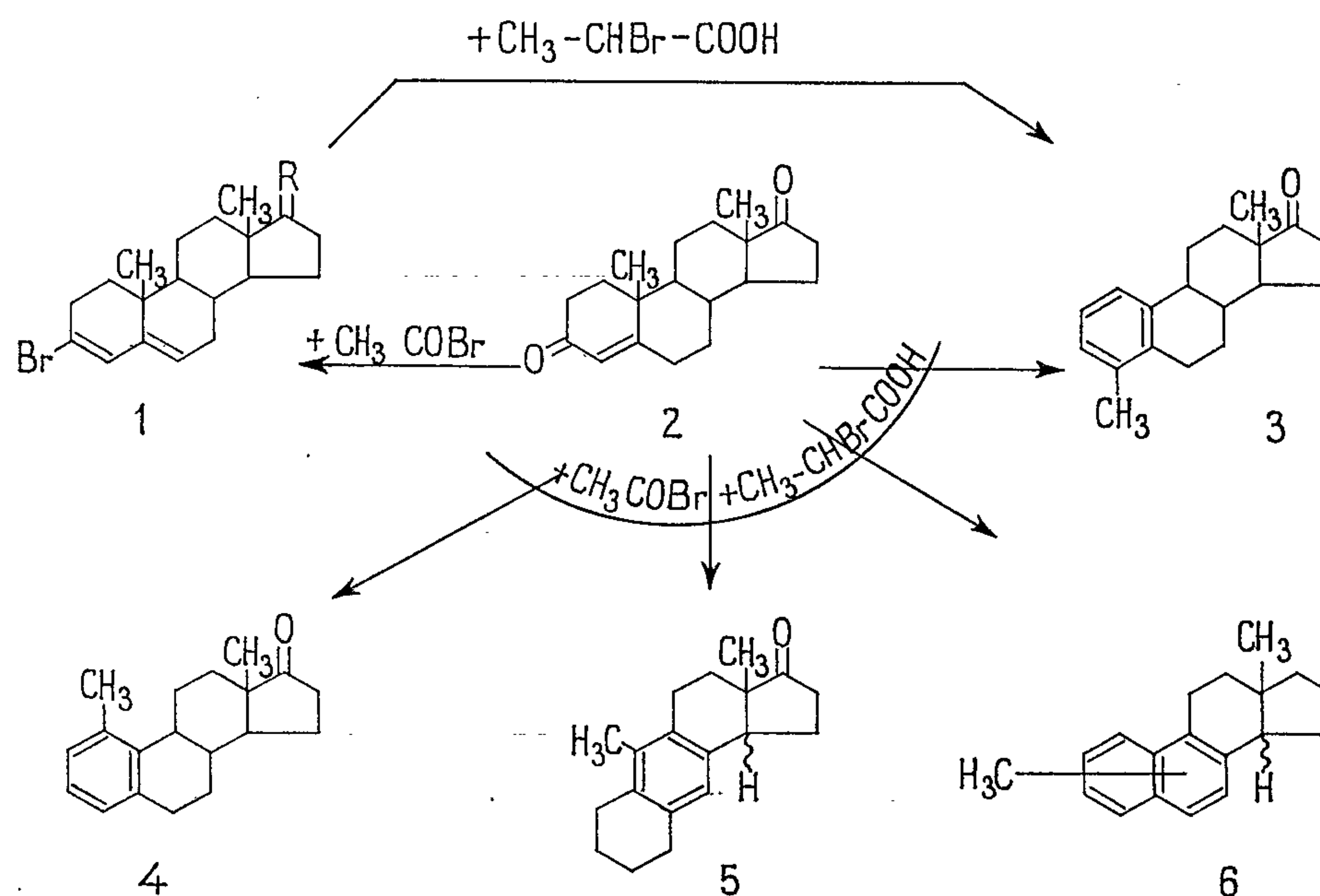
Comme nos premières recherches le laissaient entrevoir, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'isoler le bromo-3 diène-3.5 intermédiaire **1** (R = O) pour obtenir le même composé aromatique **3**; il suffit de traiter simultanément l'androstène-dione **2** par un mélange de bromure d'acétyle et d'acide bromo-2 propionique.

La réaction d'aromatisation précédente, sous ses deux modalités, a pu être appliquée avec succès à d'autres céto-3 stéroïdes insaturés en 4-5, tels que l'acétate de testostérone, la progestérone, son dérivé méthylé en 16 α, la déhydro-16 progestérone et la céto-11 progestérone, qui donnent naissance aux stéroïdes aromatiques correspondants. La testostérone elle-même donne lieu à une réaction du même type qui est d'ailleurs à l'origine de ce travail (*voir* plus haut); mais, dans ce cas, la fonction alcool en 17 est estérifiée par un reste bromo-2 propionyle.

La présence de groupements hydroxylés, libres ou bloqués, en 17 α ou en 21 n'empêche pas non plus la formation de composés à noyau A aromatique méthylé en 4. Mais des réactions secondaires se produisent alors simultanément : création de double liaison 16-17 ou élimination réductrice de la fonction alcool. Ainsi l'acétate de désoxycorticostérone (DOCA) conduit au même dérivé aromatique que la progestérone, composé également

obtenu à partir de l'hydroxy-17 α progestérone; mais, dans ce dernier cas, il se forme surtout une importante quantité d'un composé éthylénique : l'acétyl-17 méthyl-4 œstratétraène-1.3.5 (10), 16, stéroïde également isolé après traitement du dérivé bisméthylène-dioxy-17.20.20.21 (BMD) de la substance S de Reichstein par le réactif à base de bromure d'acétyle et d'acide bromo-2 propionique.

Dans le cas de l'aromatisation de l'androstènedione **2**, de la progestérone et du dérivé hydroxylé en 17 α de cette dernière nous avons procédé au fractionnement chromatographique des liqueurs mères, après isolement des stéroïdes aromatiques méthylés en 4.



Trois types de sous-produits ont pu être mis en évidence :

a. Dérivés méthylés en 1, et plus particulièrement **4**; ils sont toujours très peu abondants.

b. Anthrastéroïdes tels que **5**. Ce dernier se forme en quantité relativement importante (10 à 15 %); la configuration en 14 du composé **5** ne peut être précisée.

c. Hydrocarbures naphtaléniques, tel que **6**, à noyaux A et B aromatiques substitués par un radical méthyle. La configuration en 14 et les positions des groupements méthyles restent à déterminer pour que soit entièrement élucidée la structure de ces composés. La présence d'une fonction carbonylée en 17 ou en 20 dans les céto-3 stéroïdes insaturés en 4-5 utilisés comme matières premières semble d'ailleurs indispensable pour que prennent naissance des hydrocarbures à noyau naphtalénique AB.

A titre d'exemple, nous décrivons ci-dessous une réaction d'aromatisation sur l'androstènedione **2** :

On chauffe durant 6 h à 80° une mole d'androstènedione **2** avec 5 moles d'acide bromo-2 propionique et 1,5 mole de bromure d'acétyle. On verse le produit réactionnel sur de la glace; on alcalinise à la soude, puis on extrait au chlorure de méthylène. Les solutions obtenues sont lavées à l'eau, séchées sur Na_2SO_4; après évaporation du solvant sous vide jusqu'à siccité, on obtient un résidu cristallin. Celui-ci est lavé à l'éther et recristallisé dans du benzène. On isole ainsi avec un rendement de 60 % la méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10) one-17, **3**, F_{inst} 190-192°; $[\alpha]_D^{21°,5} + 144°$ [*cf.* (3), (4)]. La structure du composé isolé est en accord avec les constantes analytiques et confirmée par l'étude des spectres ultraviolets, infrarouges et de R. M. N. [*cf.* (3), (4), (5)], ainsi que par la détermination du spectre de masse.

Par chromatographie sur alumine des liqueurs mères, suivie de recristallisation, on isole successivement :

a. des fractions n°s 6-18 (éluant : cyclohexane), le carbure naphtalénique **6**, F 90-94°; $[\alpha]_D^{25°} + 7°$; d'après l'étude du spectre de R. M. N., il n'est pas impossible *a priori* que le groupe méthyle en 18 du composé **6** ait migré au cours de la réaction;

b. des fractions n°s 39-48 (éluant : cyclohexane, 9 parties; benzène, 1 partie), l'*anthrastéroïde* **5**, F 142-144°; $[\alpha]_D^{22°} + 142°$;

c. des fractions n°s 57-78 (même éluant), une petite quantité de méthyl-1 œstratriène-1.3.5 (10) one-17, **4**, F 172°; $[\alpha]_D^{21°} + 272°$, déjà connu sous forme d'hydrate (6);

d. des fractions n°s 93 à 102 (même éluant), une nouvelle quantité de méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10) one-17, **3**, F 190°.

En suivant des techniques voisines, nous avons préparé l'acétoxy-17 β méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10) [*cf.* (4)] : le (bromo-2 propionyloxy)-17 β méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10), F_{inst} 134-135°, $[\alpha]_D^{21°,5} + 32°$; l'acétyl-17 β méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10), F_{inst} 166-168°; $[\alpha]_D^{22°} + 139°$; l'acétyl-17 β diméthyl-4.16 α œstratriène-1.3.5 (10), F_{inst} 170°, $[\alpha]_D^{23°,5} + 123°$; l'acétyl-17 méthyl-4 œstratétraène-1.3.5 (10), 16, F_{inst} 188°, $[\alpha]_D^{23°} + 100°$; l'acétyl-17 β méthyl-4 œstratriène-1.3.5 (10) one-11, F_{inst} 140°; l'éthyl-17 β méthyl-x œstrapentaène-1.3.5 (10), 6, 8 (14 ξ), F_{inst} 194-196°, $[\alpha]_D^{27°} + 2°$.

Pour tous les composés signalés ci-dessus, les pouvoirs rotatoires ont été déterminés en solution chloroformique à 1 %. Les constantes analytiques sont satisfaisantes; les spectres ultraviolets et infrarouges (et éventuellement ceux de R. M. N. et les spectres de masse) sont en accord avec les structures indiquées. Les détails concernant ce travail paraîtront dans un autre Recueil.

En conclusion. — Nous avons décrit un procédé nouveau pour l'aromatisation de céto-3 stéroïdes insaturés en 4-5 (et méthylés en 10) *en une*

seule étape et sans qu'il soit nécessaire de créer une double liaison en 1-2. Les développements de cette réaction feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) J. Schmitt, J. J. Panouse, H. Pluchet, A. Hallot, P. J. Cornu et P. Comoy, *Bull. Soc. chim.* (sous presse). Communication préliminaire au 19e Congrès de l'I.U.P.A.C., à Londres, le 12 juillet 1963.

(2) F. Galinowsky, E. Kerschbaum et H. Janish, *Monatsh. Chem.*, 84, 1953, p. 193.

(3) M. J. Gentles, J. B. Moss, H. L. Herzog et E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3702.

(4) E. Caspi, P. K. Grover, N. Grover, E. J. Lynde et Th. Nussbaumer, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1710.

(5) E. Caspi, Th. Wittstruck et P. K. Grover, *Chem. Ind.*, 1962, p. 1716.

(6) E. Caspi, E. Cullen et P. K. Grover, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 212.

(*Centre de Recherches des Établissements Clin-Byla,*
20, *rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

ENTOMOLOGIE. — *Cycle biologique d'un Diptère* Bombyliidæ *du genre* Villa (1). Note de M. **Paul du Merle**, transmise par M. Pierre P. Grassé.

Le cycle biologique d'un Bombylide du genre *Villa* endoparasite de chrysalide de Lépidoptères a été établi pour la première fois avec certitude en élevage effectué au laboratoire.

La biologie de la grande majorité des Bombylides est encore mal connue. Ces Diptères semblent être tous entomophages à l'état larvaire, mais les connaissances actuelles à leur sujet se bornent le plus souvent à des mentions d'hôtes ou à des observations fragmentaires.

L'élevage au laboratoire d'une génération complète d'une espèce du genre *Villa*, parasite des chrysalides de la Processionnaire du Pin, *Thaumetopoea pityocampa* Schiff. (*Lepidoptera*, *Thaumetopoeidæ*), nous a permis d'établir le cycle biologique de ce Bombylide et notamment de déterminer comment se produit l'infestation de l'hôte, cette dernière étant jusqu'à présent inconnue dans le cas des Bombylides endoparasites de Lépidoptères [(2), (3)].

Les adultes volent de juillet à septembre dans des lieux chauds et ensoleillés. Nous avons décrit par ailleurs (4) le comportement de ponte très original de cette espèce; dans un premier temps, la femelle se pose sur le sol et remplit de terre très fine une poche membraneuse située ventralement à l'extrémité de son abdomen; puis elle s'envole et les œufs sont émis dans cette poche où ils vont se trouver entièrement enrobés d'une pellicule de terre avant d'être projetés avec précision un à un sur le sol, en tout point où le terrain présente la moindre zone abritée du soleil (par exemple sous les rebords des pierres). La ponte, conditionnée par la configuration du terrain, est absolument indépendante de l'hôte qui, à cette époque, se trouve au stade papillon, œuf ou jeune chenille.

L'hiver se passe à l'état de larve entièrement formée dans l'œuf. L'éclosion se produit au printemps et coïncide, semble-t-il, assez étroitement avec l'arrivée à maturité des chenilles processionnaires.

L'œuf donne naissance à une larve de type planidium, allongée, filiforme, très mobile, mesurant environ 1,5 mm de long, formée de 13 segments, y compris la tête; chaque segment thoracique porte une paire de soies ventrolatérales et le segment anal deux longues soies insérées dorsalement; l'abdomen est muni ventralement de pseudopodes rétractiles, une paire de pseudopodes simples sur chacun des segments abdominaux 2 à 6, une paire de pseudopodes doubles sur le segment préanal.

La larve se déplace rapidement à l'aide de ses pseudopodes et s'enfonce dans le sol à la recherche d'un hôte. Elle ne s'alimente pas pendant cette phase de vie libre, qui peut être longue puisque nous avons gardé un

planidium vivant pendant près d'un mois. Si elle arrive au contact d'un cocon, elle traverse ce dernier, rampe sur la chrysalide pendant un certain temps, s'immobilise et commence à creuser la cuticule en un quelconque de ses points. Quand ce forage, qui peut durer plus de deux jours, est terminé, la larve pénètre très rapidement dans la chrysalide et commence à s'alimenter.

La réaction de l'hôte, dès l'entrée du planidium est immédiate : il y a formation au niveau de l'orifice de pénétration d'une « cheminée »; la constitution de cette dernière pourrait faciliter l'approvisionnement en air de la larve, mais nous n'avons pu savoir, à la dissection, si celle-ci reste ou non fixée à cette cheminée.

Les deux stades larvaires suivants sont caractérisés par l'absence des soies et des pseudopodes de la larve planidium. Ils sont libres à l'intérieur de la chrysalide qui va se trouver presque entièrement vidée un mois environ après l'entrée du parasite. Le développement s'arrête entre l'arrivée à maturité de la larve du troisième stade et la nymphose qui a lieu à l'intérieur de la chrysalide hôte. Cet arrêt se prolonge parfois durant une période complémentaire d'un an, mais nous ne savons si ceci est corrélatif aux phénomènes de diapause qui peuvent se manifester chez l'hôte ([5]).

Quand l'adulte se trouve entièrement formé sous l'enveloppe nymphale, celle-ci, qui est hérissée de pointes, de crochets et de soies, lui permet de percer la chrysalide, puis le cocon et de monter à la surface du sol où se produit l'éclosion.

Au laboratoire les sorties de *Villa* suivent de très près celles de *Th. pityocampa*. C'est ainsi qu'en 1963, pour un lot de chrysalides de Processionnaires provenant de la nature et en partie parasitées, les papillons ont éclos du 15 au 28 juillet, les *Villa* du 29 juillet au 22 août.

Nous avons ainsi l'exemple peu fréquent d'un parasite dont la ponte, totalement indépendante de l'hôte, n'est conditionnée, apparemment, que par la topographie du terrain. En conséquence toute une série de facteurs vont jouer pour assurer le maintien de ce Bombylide : les femelles ont une fécondité qui doit dépasser le millier d'œufs par pondeuse ; la larve du premier stade est adaptée à une recherche prolongée dans le sol; la cœxistence dans le temps de l'hôte et de son parasite se trouve réalisée grâce à la concordance assez étroite existant entre l'arrivée à maturité des chenilles processionnaires et l'éclosion des œufs de *Villa*, tandis que la coïncidence dans l'espace est favorisée du fait que, dans un biotope donné, les processions de nymphose des chenilles processionnaires tendent à aller s'enfouir dans les zones les mieux ensoleillées [([6]), ([7])], c'est-à-dire celles fréquentées par les *Villa*; enfin ce Bombylide est probablement polyphage bien que dans le Sud-Est de la France son hôte principal soit certainement *Th. pityocampa*.

(1) La position systématique exacte de ce Bombylide qui fait partie du groupe de *Villa hottentata* L. est encore incertaine; il semble toutefois s'agir de *Villa paniscus* Rossi.
(2) A. R. Brooks, *Canad. Ent.*, 84, nº 12, 1952, p. 357-373.
(3) R. H. Painter et J. C. Hall, *Kansas agric. exp. Sta.*, Techn. Bull. nº 106, 1960, 132 pages.
(4) E. Biliotti, G. Demolin et P. du Merle, *Ann. Epiphyties* (sous presse).
(5) E. Biliotti, G. Demolin et R. Ham, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 706.
(6) G. Demolin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 733.
(7) F. Robredo, *Bol. Serv. Plagas Forestales*, 6, nº 12, 1963, p. 122-129.

(*Station de Zoologie agricole et de Lutte biologique. I.N.R.A., Route du Cap, Antibes, Alpes-Maritimes.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'équilibre hormonal sur la vitesse de segmentation des œufs de Brebis.* Note (*) de Mme **Suzanne Wintenberger-Torres** [1], transmise par M. Robert Courrier.

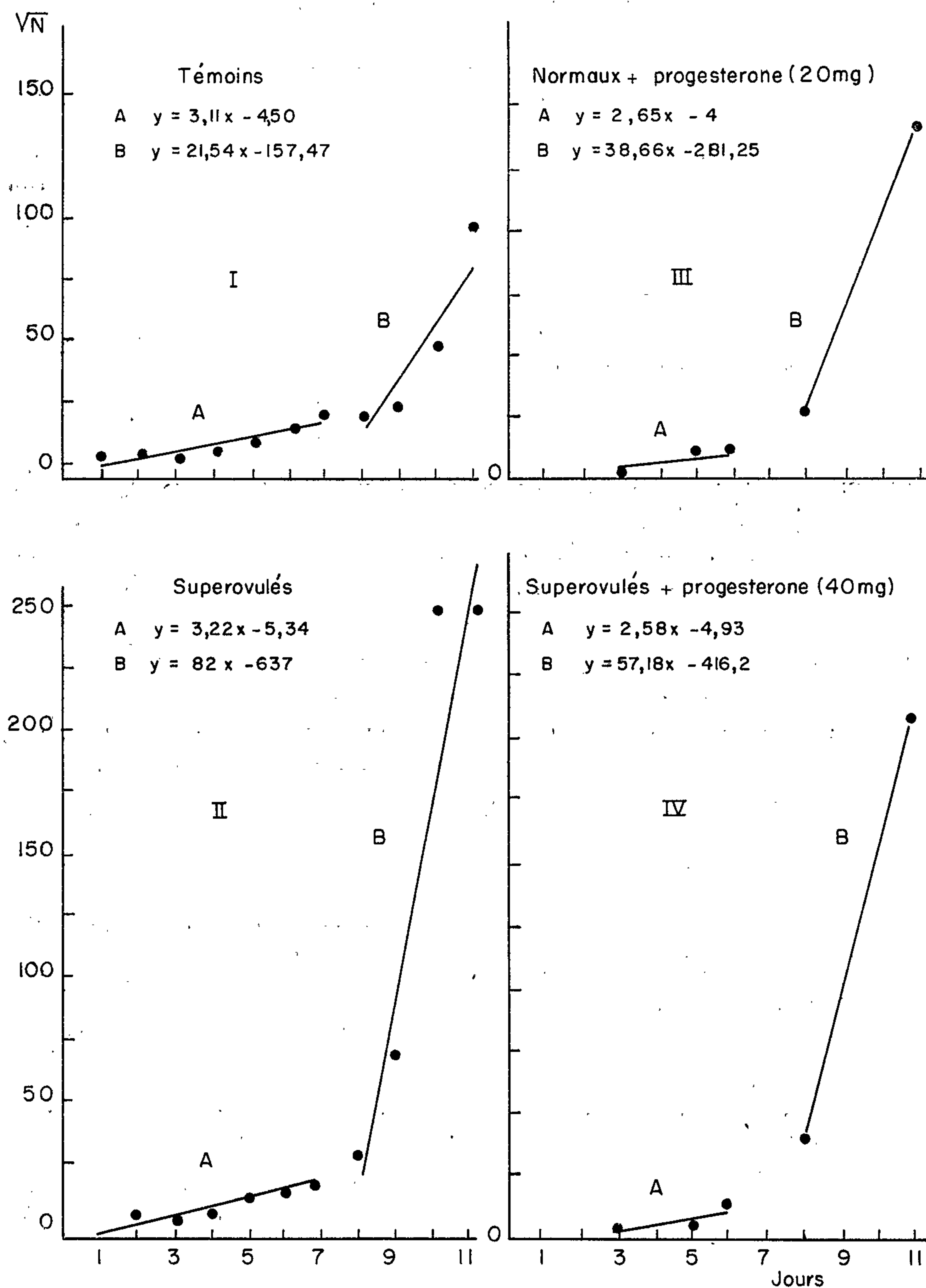
L'équilibre des hormones sexuelles d'une femelle a une incidence directe sur la motilité de l'oviducte. Ce fait a été mis en évidence autrefois; il a été confirmé récemment, soit par des études poursuivies *in vitro*, chez la Brebis [Wintenberger-Torrès, [2]], soit par l'observation *in vivo* de la traversée de l'oviducte par les œufs chez la Lapine [Greenwald [3]]. Les modifications de cet équilibre peuvent perturber la durée normale du transit des œufs et à la limite, entraîner leur dégénérescence. En retardant l'arrivée des œufs de Lapine dans l'utérus par des œstrogènes, Noyes, Adams et Walton [4] ont modifié leur rythme de division. Adams [5] a montré qu'au-delà de 4 jours, le séjour dans les trompes est préjudiciable au développement normal des œufs de cette espèce.

Outre l'action indirecte sur la progression, les équilibres endocriniens peuvent avoir une action propre sur l'œuf, probablement par l'intermédiaire de modifications des sécrétions tubaires et utérines. Chez la Brebis, nous avons observé un lien entre la vitesse de développement des blastocystes jusqu'à 11 jours et le nombre de corps jaunes présents sur les ovaires; les blastocystes, obtenus par superovulation [6], atteignent en effet une taille bien supérieure à celle des témoins de même âge (*fig.* 1, I et II). On pouvait penser alors que la progestéronémie plus élevée qui régnait chez les brebis possédant plusieurs corps jaunes [Stormshak, Inskeep, Lynn, Pope et Casida [7]] était responsable de l'accélération de la segmentation des œufs. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons renforcé la progestéronémie en administrant à des brebis normales ou superovulées [6], 20 ou 40 mg par jour de progestérone pendant 11 jours (*fig.* 1, III et IV).

Le dénombrement des noyaux sur les coupes histologiques des blastocystes âgés de 1 à 11 jours a permis d'établir, en portant en abscisse le temps (en jours) et en ordonnée la racine carrée du nombre des noyaux, les courbes de développement de ces blastocystes. Elles peuvent être assimilées à des droites de régression. Mais la vitesse de croissance étant très différente de 1 à 7 jours et de 8 à 11 jours, nous avons établi une droite de régression distincte pour chacune de ces périodes (A et B).

La comparaison des coefficients des droites de régression montre un rythme de développement comparable de 1 à 7 jours pour toutes les séries expérimentales. Mais, à partir de 8 jours, l'accélération est très nette chez les œufs « superovulés » (coefficient de 82,0 contre 21,54 chez

les témoins). De même, le traitement à la progestérone entraîne pour les œufs « normaux » un accroissement important de leur vitesse de segmen-



tation (coefficient 38,66 contre 21,54). Une dose complémentaire de progestérone à des œufs de brebis superovulées n'augmente cependant pas davantage leur vitesse de division.

TABLEAU I

Comparaison des moyennes entre les différents groupes expérimentaux.

	Témoins.	Superovulés.		Témoins.	Normaux + progestérone.	
3 jours....	9,778	10,240	NS (*)	9,778	13,352	NS (*)
5 »	99,920	133,564	»	99,920	99,281	»
6 »	208,398	174,795	»	208,398	132,020	HS (*) seuil 1 %
8 »	366,646	814,532	HS (*) seuil 1 %	366,646	780,420	»
11 »	9 509,565	62 493,000	»	9 509,565	20 754,436	»

(*) NS, non significatif; HS, hautement significatif.

La comparaison des moyennes établies d'après le nombre de noyaux comptés à 3, 5, 6, 8 et 11 jours pour les différents groupes expérimentaux confirme ces constatations. La différence n'est pas significative jusqu'à 6-7 jours, mais à 8 et 11 jours les moyennes des nombres de noyaux comptés sont très significativement différents si l'on compare deux à deux les séries témoins et superovulées, d'une part, et les séries témoins et normaux + progestérone, d'autre part.

En résumé. — Le développement des blastocystes de Brebis, entre 7 et 11 jours, est donc bien influencé par un équilibre hormonal dans lequel la progestérone joue un rôle stimulateur et la présence d'un nombre élevé de corps jaunes, par suite d'une superovulation provoquée, agit dans le même sens qu'un apport exogène de progestérone.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Léone Rubin.

(2) S. WINTENBERGER-TORRES, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1961, p. 121-133.
(3) G. S. GREENWALD, *J. Endocrin.*, 26, 1963, p. 133-138.
(4) R. W. NOYES, C. E. ADAMS et A. WALTON, *J. Endocrin.*, 18, 1959, p. 108-112.
(5) C. E. ADAMS, *J. Endocrin.*, 16, 1958, p. 283-293.

(6) A la suite d'une injection de 2 000 U. I. de PMS le 13e jour et demi du cycle.

(7) F. STORMSHAK, E. K. INSKEEP, J. E. LYNN, A. L. POPE et L. E. CASIDA, *J. Anim. Sc.*, 22, 1963, p. 1021-1026.

Au sujet des premiers travaux étudiant l'influence des hormones ovariennes sur la motilité tubaire, consulter R. COURRIER, *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945, p. 17 et 18.

(*Laboratoire de Physiologie de la Reproduction, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Action combinée de la photopériode et de l'effet de groupe sur l'apparition des sexupares ailés de* Dysaphis plantaginea *Pass.* (*Homoptères,* Aphidididæ). Note (*) de M. **Lucien Bonnemaison**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La production des sexupares ailés du Puceron *D. plantaginea* dépend de deux facteurs dont les actions peuvent s'additionner : une photopériode courte, ou nulle, et l'effet de groupe.

Une courte photopériode provoque l'apparition des sexupares ailés ou aptères chez de nombreuses espèces d'*Aphididæ* (*Myzodes persicæ* Sulz., *Brevicoryne brassicæ* L., etc.) pour quelques espèces, la production des formes sexuées est liée à un facteur interne (*Dysaphis devecta* Wlk).

Combiné à une scotopériode de 8-9 h, « l'effet de groupe » entraîne, avec des modalités variées suivant les espèces, la naissance des virginipares ailés chez la plupart des *Aphididæ* [1]. *D. plantaginea* constitue un cas particulier : les virginipares aptères soumis à ces conditions expérimentales n'engendrent pratiquement que d'autres virginipares aptères.

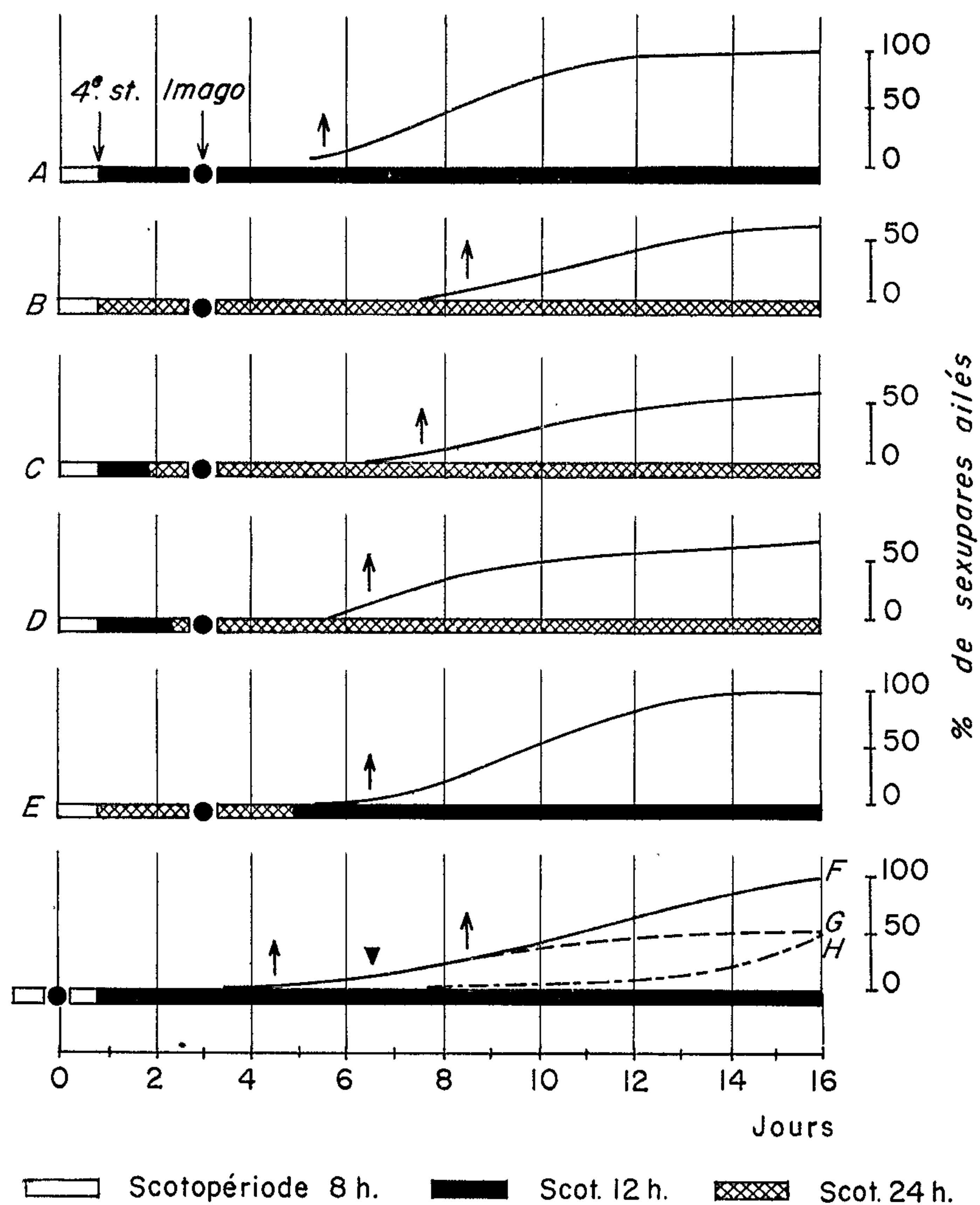
Des virginipares aptères de cette espèce ont été élevés, dès leur naissance ou la mue imaginale, à 20°, sous une scotopériode journalière de 12 h, isolément ou en groupe; à 20°, la ponte commence généralement le 2ᵉ jour après la mue imaginale. Dans les élevages individuels de jeunes adultes, quelques sexupares ailés naissent parfois après cinq scotopériodes mais la proportion de sexupares ailés n'est généralement supérieure à 5 % qu'au-delà de la 8ᵉ scotopériode. Dans les élevages en groupe, les sexupares ailés naissent après quatre scotopériodes et parfois trois scotopériodes seulement; la proportion totale des sexupares ailés est, dans ce cas, de 50 à 100 % plus importante que dans les élevages individuels (*fig.* 1, F.H) : l'effet de groupe accélère donc l'apparition des sexupares et augmente leur nombre.

En combinaison avec l'effet de groupe, l'obscurité permanente (scotopériode journalière de 24 h) entraîne la naissance de sexupares ailés entre la 8ᵉ (parfois la 7ᵉ) et la 11ᵉ période de 24 h après le début de l'expérience, mais le pourcentage maximal de sexupares ailés excède rarement 50, 60 % (*fig.* 1, B).

Les Pucerons élevés isolément ou en groupe sous une scotopériode de 12 h et à 24° ne donnent que des virginipares aptères.

La production des sexupares ailés est, vraisemblablement sous la dépendance de neurosécrétions; on peut supposer que les virginipares aptères exposés à une température égale ou inférieure à 22° et à des scotopériodes de 0 à 24 h sécrètent une hormone *Hs*, celle-ci étant produite en quantité variable suivant la durée de la scotopériode et la production maximale de cette hormone ayant lieu aux scotopériodes voisines de 12 h.

On peut également admettre que la tendance normale des virginipares aptères pour lesquels le « facteur-fondatrice » n'intervient plus ([1]) est de produire des sexupares ailés, mais que cette inclination est inhibée par la présence d'une hormone qui est sécrétée en abondance lorsque le géniteur est soumis à une scotopériode de 6-8 h et en quantité réduite ou nulle lorsque celui-ci est exposé à une scotopériode de 12-14 h.



Le ● indique la date de la mue imaginale et les flèches celles de l'apparition des premiers sexupares ailés. Les lots A, B, C, D, E et F ont été élevés en groupe et le lot H individuellement.

La première hypothèse est la plus simple; l'effet de groupe agit vraisemblablement de façon directe ou indirecte sur la sécrétion de l'hormone *Hs*.

Nous désignerons par *SHs* la quantité-seuil d'hormone *Hs* dans l'organisme de la mère au-delà de laquelle elle engendre des sexupares ailés;

les essais réalisés de la fin avril à septembre avec des larves au 4e stade ou des adultes ayant récemment mué et alimentés avec des feuilles de *Plantago lanceolata* L. récoltées en plein air ont permis de déterminer les proportions moyennes d'hormone *Hs* (les fluctuations individuelles sont assez importantes) sécrétées par périodes de 24 h :

Scotopériode journalière de :

12 h non combinée à l'effet de groupe	0,125 *SHs*
12 h combinée »	0,25 »
24 h non combinée »	0,07 »
24 h combinée »	0,125 »

L'élevage de virginipares aptères sous plusieurs des conditions expérimentales mentionnées ci-dessus montre que les coefficients s'additionnent; dans le lot D, par exemple, les sexupares ailés apparaissent après deux scotopériodes de 12 et 4 de 24 h, soit : $2\times 0{,}25$ *SHs* $+ 4\times 0{,}125$ *SHs* $=$ *SHs*.

L'aliment joue un rôle important : les quantités d'hormone *Hs* produites par les pucerons nourris entre la fin février et le début d'avril avec des jeunes feuilles de *P. lanceolata* récoltées en plein air sont en moyenne, et pour les lots élevés en groupe, de 0,16 *SHs* sous une scotopériode de 12 h et de 0,08 *SHs* à l'obscurité permanente. Ce fait présente un certain parallélisme avec une observation antérieure (2) : nous avons pu élever des larves de femelles sexuées du 1er stade jusqu'à l'imago et obtenir des œufs d'hiver sur des feuilles de *P. lanceolata* récoltées en avril alors que nous n'avons pu y parvenir à l'automne.

L'âge des Pucerons intervient également; les coefficients sont plus élevés pour des virginipares adultes depuis plusieurs jours que pour les jeunes imagos.

Les jeunes adultes élevés en groupe et sous une scotopériode de 12 h commencent à engendrer des sexupares ailés après quatre scotopériodes (*fig.* 1, F); la ponte des sexupares ailés débute après huit scotopériodes pour les pucerons élevés isolément et sous une scotopériode de 12 h (*fig.* 1, H). Pour les Aphides élevés pendant 6 jours en groupe à 12 h, puis isolément et à 12 h, on constate une diminution du pourcentage des sexupares ailés à partir du 4e jour après la cessation de l'effet de groupe (*fig.* 1, G).

(*) Séance du 24 août 1964.

(1) L. Bonnemaison, *Ann. I. N. R. A.*, série *Épiphyties*, 2, 1951, p. 1-380.

(2) L. Bonnemaison, *Ann. I. N. R. A.*, série *Épiphyties*, 8, 1958, p. 329-353.

(*Station Centrale de Zoologie agricole, I. N. R. A., Versailles.*)

ÉCOLOGIE. — *Sur l'écologie de* Sphæroma hookeri *Leach* (*Isopode Flabellifère*) *de la rivière La Durançole* (*Bouches-du-Rhône*). Note de Mme **Denise Schachter**, Mlle **Noro Rachel Razakandisa** et M. **Pierre Kerambrun**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Sphæroma hookeri Leach, récolté dans les eaux très faiblement chlorurées de la Durançole diffère, par des caractères morphologiques, biologiques et physiologiques héréditaires des *Sphæroma hookeri* des étangs saumâtres mésohalins des Bouches-du-Rhône. *Sphæroma hookeri* est vraisemblablement représenté dans la Durançole par un génotype spécial.

La petite rivière de la Durançole (bassin de l'étang de Berre) dont les eaux se caractérisent par leur température de 18° durant toute l'année, leur chlorinité très basse (0,135-0,530 g Cl/l) et leur teneur appréciable en calcium (48-175 mg/l) abrite des populations clairsemées de *Sphæroma hookeri* Leac. La comparaison de spécimens portant sur des populations naturelles de cette espèce provenant de quelques étangs saumâtres du littoral méditerranéen (Vaccarès, Lavalduc) d'une part, et de la Durançole d'autre part, montrent que les Sphéromes de cette dernière station présente des caractères morphologiques distincts.

Dans cette Note, nous apportons précisément quelques informations concernant la morphologie des individus récoltés dans la Durançole, dont les caractères paraissent s'écarter notablement de ceux décrits par Raynaud et Laplane en 1958 dans les étangs des Bouches-du-Rhône, du Gard et de l'Hérault, et par Lejuez (1962) dans l'étang du Canet.

Les Sphéromes de la Durançole atteignent, dans les conditions naturelles, une taille plus petite que leurs congénères des étangs saumâtres littoraux. En effet, des récoltes effectuées dans cette rivière nous ont fourni des individus dont la taille moyenne est comprise entre 3 et 5 mm pour les femelles et ne dépassent pas 7 mm chez les mâles.

Le *pléotelson* des individus de la Durançole est plus convexe à sa partie proximale et s'aplatit brusquement à sa partie distale. Il est parsemé de nombreuses granulations et les tubercules alignés en deux rangées parallèles sont soudés deux à deux.

Le pléotelson des exemplaires recueillis dans les étangs méditerranéens est moins convexe et la ligne est plus fuyante vers la partie distale. Sa surface est couverte de granulations éparses et les tubercules ne sont pas soudés.

Les lobes du bord interne des articles II et IV des maxillipèdes sont moins prononcés et les soies plus longues chez les Sphéromes de la Durançole, alors que chez les Sphéromes de l'étang du Vaccarès et de l'étang de Lavalduc, les lobes sont très prononcés et les soies moins longues.

Le premier péréiopode est plus grêle chez les individus de la Durançole, plus trapu chez les représentants du Vaccarès et Lavalduc; cette différence porte également sur la sétosité.

On distingue de 4 à 8 soies sur l'ischiopodite et 8 à 14 soies sur le méropodite des péréiopodes des exemplaires de la Durançole, alors que chez leurs congénères du Vaccarès et Lavalduc on compte de 3 à 5 soies sur l'ischiopodite et de 4 à 8 soies sur le méropodite. On observe, en outre, des poils nombreux et touffus le long du côté interne des carpo-, méro- et ischiopodites chez les individus de la Durançole. Ces poils sont moins nombreux et plus courts chez ceux du Vaccacès et de Lavalduc.

L'*appendix masculina* dépasse l'endopodite du pléopode II d'un quart de sa longueur chez les Sphéromes récoltés dans la Durançole; il est plus long chez les individus des étangs saumâtres.

L'exopodite du pléopode III est pourvu d'un rudiment d'articulation sur un tiers de sa largeur, chez les Sphéromes de la Durançole; il mesure 1/5 de la largeur de cet appendice chez ceux provenant des étangs saumâtres.

Le lobe apical de l'endopodite du pléopode IV, incurvé vers l'intérieur, ne dépasse jamais la largeur de cet appendice, chez les individus de la Durançole, alors qu'il dépasse la largeur de l'appendice chez ceux récoltés dans le Vaccarès et dans Lavalduc.

Chez les Sphéromes de la Durançole l'exopodite de l'uropode est pourvu d'une base étroite, le bord externe présente des crénulations peu marquées, la partie proximale de son bord externe est dépourvu de soies, alors que les exopodites des uropodes des Sphéromes des étangs du Vaccarès et de Lavalduc ont une base d'insertion plus large, le bord externe à crénulations très marquées, les soies insérées sur les bords externe et interne très abondants et la partie proximale du bord externe présente des soies.

Ces particularités enregistrées chez tous les Sphéromes de la Durançole peuvent être observées dans les stades jeunes.

Par ailleurs, l'étude du *sex-ratio* révèle une masculinisation plus importante chez les représentants des populations des étangs saumâtres que chez ceux récoltés dans la Durançole.

La fertilité moyenne semble être faible chez les individus récoltés dans la Durançole. Chaque portée de Sphéromes de la Durançole renferme de 20 à 28 jeunes, alors que les portées de Sphéromes des étangs révèlent de 40 à 80 jeunes.

Le taux de survie semble plus faible chez les représentants des populations de Sphéromes de la Durançole que chez ceux des populations des étangs saumâtres méditerranéens.

Les croisements effectués au laboratoire entre les Sphéromes de la Durançole et ceux de l'étang du Vaccarès ou de l'étang de Lavalduc, n'ont donné jusqu'à ce jour aucun résultat.

Les différences entre les Sphéromes de la Durançole et ceux du Vaccarès portent également sur le polychromatisme. Une étude effectuée par l'un de nous (Kerambrun) a mis en évidence quatre phénotypes chez les Sphéromes de la Durançole, alors qu'une dizaine ont été déterminés dans les étangs du Vaccarès et de Lavalduc.

Enfin, la différence entre les Sphéromes de la Durançole et ceux du Vaccarès et de Lavalduc, portent également sur leurs caractères physiologiques, leur métabolisme respiratoire notamment (Schachter).

Ainsi, par la taille qu'atteignent les adultes, par les caractères distinctifs et leur préférence écologique, on peut considérer le *Sphæroma hookeri* de la Durançole comme un type particulier. L'origine de cette population pourrait s'expliquer par la pénétration dans les eaux de la Durançole de *Sphæroma hookeri* à partir des eaux de l'étang de Berre, lors d'une de ses phases saumâtres se succédant à partir du Flandrien. Les caractères des eaux de cette rivière lui ont permis d'y persister; cette espèce est restée complètement isolée ensuite par une barrière écologique infranchissable, lors de la ressalure des eaux de l'étang de Berre.

Il est probable que le milieu très particulier des eaux de la Durançole a présidé à une sélection sévère d'un nombre réduit de gènes, contribuant ainsi à restreindre le patrimoine génétique de la population.

Une analyse biométrique jointe à une étude biologique en cours, démontrera les divergences réelles, existant entre ces formes méditerranéennes et définira leur portée systématique.

(1) M. LAPLANE et L. RAYNAUD, *Congrès Soc. Sav.*, 1958, p. 575-577.
(2) M. GIRAUD-LAPLANE, *Pubbl. staz. zool. Napoli*, 32, Suppl. 1962, p. 152-169.
(3) R. LEJUEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3034.
(4) P. KERAMBRUN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3579.

(Laboratoire d'Écologie terrestre et limnique de la Faculté des Sciences de Marseille.)

BIOPHYSIQUE. — *Sur la radiorésistance de caroténoïdes et de phthalocyanines en phase solide.* Note (*) de MM. **Alessandro Checcucci**, **Joseph Depireux** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs étudient, par résonance de spin électronique, les rendements radiolytiques en radicaux libres de caroténoïdes et de phthalocyanines en phase solide. Les résultats obtenus se conforment de manière satisfaisante à la règle empirique reliant la radiorésistance à l'énergie de résonance des systèmes moléculaires; en outre, un effet remarquable de radioprotection d'une structure moléculaire par un atome métallique couplé est mis en évidence dans le cas des phthalocyanines.

Toute une série de travaux a été récemment consacrée à l'étude de la radiorésistance de molécules aliphatiques et aromatiques, mesurée, en phase solide, par le rendement radiolytique en radicaux libres déterminé par résonance de spin électronique ([1]). Ces recherches ont généralement vérifié de manière satisfaisante l'idée, émise d'abord par Duchesne ([2]), et reprise indépendamment dans la suite par Pullman ([3]), que le degré de de délocalisation des électrons π des systèmes en cause, estimé par l'énergie de résonance, détermine dans une large mesure la grandeur de leur radiorésistance. Le but de cette Note est donc d'étendre les travaux antérieurs à quelques molécules hautement conjuguées, à savoir la vitamine A_1, le rétinène dans sa forme complètement *trans*, le β-carotène, et les phthalocyanines avec ou sans métal.

Nous avons utilisé la méthode de résonance de spin électronique (spectromètre Varian type 4502-06, équipé d'une cavité double et modulé à 100 kHz); les mesures ont été effectuées à la température de 25°C et les échantillons, scellés sous un vide de 10^{-5} mm de mercure, ont été irradiés, à la même température, par le rayonnement total d'un tube à rayons X alimenté sous 150 kV, en tenant compte pour les doses d'une correction pour le coefficient d'absorption photoélectrique. Les intensités des raies de résonance ont été déterminées par mesure planimétrique du premier moment de leur dérivée première.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I, où les G_R représentent le nombre de radicaux libres, induits par 100 eV d'énergie absorbée.

Tableau I.

	G_R.	Énergie de résonance (*) totale calculée (kcal/mole).
Vitamine A_1	1,3	52,0
Rétinène	1,8	52,9
β-carotène	0,4	113,0
Phthalocyanine	0,1	∼180 (**)
Phthalocyanine-Fe^{3+}	$\sim 10^{-4}$	–

(*) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1963.

(**) Valeur adoptée par analogie avec les porphyrines.

Les spectres obtenus sont généralement des singulets de 15 gauss de large environ; toutefois, les raies de la vitamine A et du rétinène présentent des éléments de structure, très faiblement marqués, qui disparaissent lorsqu'on passe au β-carotène. D'autre part, la phthalocyanine exempte de métal présentait à $g = 2{,}003$, dès avant irradiation, une raie déjà bien connue ([4]); quant aux dérivés métalliques, seul le sel de fer, dont la raie de résonance est située à $g = 1{,}91$, a pu être étudié, car, dans les autres cas considérés (cuivre et nickel), celle-ci coïncide avec la région dans laquelle apparaît le signal des radicaux libres ($g = 2{,}003$).

Comme dans les cas étudiés antérieurement, on retrouve un parallélisme remarquable entre l'évolution de la radiorésistance et celle de l'énergie de résonance. La discordance, qui apparaîtrait dans le cas de la vitamine A et du rétinène, ne peut évidemment être considérée comme significative, car les différences observées dans les rendements sont à la limite des erreurs de mesure. Sans doute, le G_R caractéristique de la vitamine A est nettement plus petit que celui (3,8), mesuré par Voevodskii et Molin ([5]) pour le cyclohexène qui constitue le squelette du groupement β-ionone de cette molécule, mais l'absence de données expérimentales sur la radiorésistance de la chaîne polyisoprénylique prise isolément ne permet pas, actuellement, de conclure à l'existence d'un phénomène de radioprotection du cycle par la chaîne conjuguée, comme c'est le cas chez les nucléosides ([6]). Il est intéressant de remarquer que la radiorésistance des caroténoïdes est nettement plus élevée que celle de leurs homologues aliphatiques ($G_R = 3$ à 4), et tend à se rapprocher de celle des molécules aromatiques, comme il faut s'y attendre sur la base des considérations émises sur l'énergie de résonance.

Quant aux phthalocyanines, caractérisées par une énergie de résonance très élevée, elles se montrent particulièrement résistantes, avec la nuance toutefois d'un accroissement considérable de cette grandeur lorsqu'on passe au dérivé métallique. Ceci indique donc tout à fait clairement l'existence d'un mécanisme de dissipation d'énergie par l'intermédiaire du métal qui réduit, dans un rapport de l'ordre de mille, les dommages causés à la molécule. Ce résultat exprime, pensons-nous, de façon remarquable, l'un des aspects du rôle essentiel que sont susceptibles de jouer les métaux dans une grande diversité de questions d'importance biologique, aussi bien chez les porphyrines et les autres pigments que chez les protéines et les acides nucléiques. Ce problème est actuellement à l'étude dans notre laboratoire.

(*) Séance du 24 août 1964.

([1]) *Voir* la revue de V. V. Voevodskii dans *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Masson, Paris, VII, 1963, p. 71-104; Cl. Williams-Dorlet, J. Duchesne et M. Lacroix, dans *Electronic aspects of biochemistry*, B. Pullman éd., Academic Press, New-York, 1964, p. 127.

(2) J. Duchesne, *Arch. Sc.*, Genève, 10, 1957, fasc. spéc., p. 257.
(3) B. Pullman, dans *Application à la Biochimie et à la Chimie structurale de la spectroscopie des radiofréquences*, Académie royale de Belgique, Bruxelles, 1961, p. 174.
(4) G. Schoffa, *Elektronenspinresonanz in der Biologie*, Braun, Karlsruhe, 1964, p. 100.
(5) V. V. Voevodskii et Yu N. Molin, *Rad. Res.*, 17, 1962, p. 366.
(6) A. Van de Vorst et Cl. Williams-Dorlet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2183.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOCHIMIE MICROBIENNE. — *De l'action de certaines bases puriques et pyrimidiques sur l'induction de la lyse provoquée par l'irradiation de cultures d'*Escherichia coli *lysogène, par un rayonnement ultraviolet et sur quelques aspects électroniques de cette action.* Note (*) de M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On sait qu'on peut induire la lyse et la production de phages dans l'ensemble d'une population de germes d'une culture de certaines bactéries lysogènes en les exposant, dans des conditions déterminées, à des doses convenables d'un rayonnement ultraviolet de longueurs d'ondes données ([1]).

Nous avons montré que certaines substances ajoutées aux cultures avant leur irradiation, les protégeaient dans une certaine mesure contre l'induction ([2]). Il était intéressant de connaître l'influence de l'addition aux cultures, de bases puriques et pyrimidiques qui figurent parmi les éléments les plus importants de la molécule de DNA. Ces basesa ppartiennent à la catégorie des molécules dites conjuguées et se prêtent à l'étude électronique de leur structure dont les plus importants indices ont été calculés et ont déjà fait l'objet d'études théoriques détaillées ([3]). On sait que ces bases présentent une assez grande résistance aux radiations ionisantes et ultraviolettes et qu'il existe un excellent parallélisme entre cette résistance et la valeur de leur énergie de résonance par électron π, l'énergie de résonance traduisant le gain de stabilité acquis par des substances chimiques grâce à la délocalisation électronique ([4]).

Nous avons recherché si l'intensité de l'effet protecteur variait dans le même sens que les valeurs respectives de l'énergie de résonance de ces bases ou de leur intensité d'absorption pour $\lambda = 2\,537$ Å. Pour évaluer la valeur de l'effet protecteur de chacun des composés étudiés, nous avons choisi l'étude de la quantité de matière microbienne lysée à la suite de l'exposition des cultures, en présence des bases, à des doses variables de rayonnement ultraviolet.

Techniques. — 1° Nous avons utilisé la bactérie lysogène *E. coli* $K_{12}(\lambda)$, conservée sur peptone gélosée; le milieu liquide employé est l'eau peptonée à 3 % (peptone SC) et glucosée à 3 ‰; le pH était ajusté à 7,2. 2° Les bases étudiées sont : l'adénine, la thymine et la cytosine. 3° L'induction était produite par l'irradiation d'une quantité toujours identique de culture liquide de faible épaisseur (1,5 mm), agitée constamment et toujours placée à la même distance de la source (lampe à vapeur de mercure, riche en radiation $\lambda = 2\,537$ Å). Des expériences préliminaires nous ont permis de déterminer les quantités de matière microbienne lysée en fonction de l'âge de la culture et de la dose de radiations (150 à 800 ergs/mm²) (*fig.* 1) (les nombres donnés dans les tableaux n'expriment pas l'énergie en valeur absolue, mais le temps d'irradiation en secondes, auquel elle est proportionnelle). 4° Nous avons utilisé la technique des enregistrements continus des courbes de croissance microbienne par le microbiophotomètre électronique M. E. C. I. dont nous avons donné, par ailleurs, le principe ([5]). L'étude de ces courbes, après étalonnage de l'appareil, nous a permis de calculer pour chaque série d'expériences, la quantité de matière microbienne lysée après l'induction.

TABLEAU I.

	Série n°							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_a..........	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{140}$	$\frac{M}{200}$
Δ_t (40)......	660	462	726	340	860	924	726	1 122 (30)
Δ_a (40)......	8–10	99	8–10	0/8	10	163	10	40 (30)
Δ_a (80)......	264	260	10	0/10	360	–	231	660 (60)
Δ_a (120).....	198	395	66	66	650	858	–	726 (90)
Δ_a (160).....	462	462	198	–	400	594 (200)	–	–

TABLEAU II.

	Série n°				
	9.	10.	11.	12.	13.
C_{th}..................	$\frac{M}{155}$	$\frac{M}{155}$	$\frac{M}{140}$	$\frac{M}{140}$	$\frac{M}{140}$
Δ_t (40)..............	660	780	660	759	710
Δ_{th} (40)..............	165	110	165	10	96
Δ_{th} (80)..............	429	290	10	165	196
Δ_{th} (120).............	–	420	396	726	420
Δ_{th} (160).............	–	800	990	726	6–10

TABLEAU III.

	Série n°			
	14.	15.	16.	17.
C_c.............	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{160}$	$\frac{M}{140}$
Δ_t (40)..........	1 287	1 020	970	1 500
Δ_c (40)..........	10	160	90	150
Δ_c (80)..........	627	690	720	610

TABLEAU IV.

	Série n°								
	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.
$C_{a,th,c}$...	$\frac{M}{250}$	$\frac{M}{165}$	$\frac{M}{400}$	$\frac{M}{165}$	$\frac{M}{165}$	$\frac{M}{165}$	$\frac{M}{200}$	$\frac{M}{140}$	$\frac{M}{165}$
T......	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(40)	(50)	(100)	(40)
Δ_t......	429	1 023	1 023	460	560	1 500	1 100	700	1 320
Δ_a......	10	8/10	–	4/5	10	–	10	–	198
Δ_{th}.....	100	165	561	160	260	100	264	350	–
Δ_c......	264	297	693	320	500	300	954	400	627

Dans les tableaux I à IV : *t*, culture témoin; *a*, adénine; *th*, thymine; *c*, cytosine. C_a, C_{th}, C_c expriment les concentrations molaires respectives en adénine, thymine et cytosine. Δ représentent la quantité de matière microbienne lysée après induction en présence respectivement de chacune des bases indiquées en indice : Δ_t, quantité de matière microbienne lysée après l'induction sans aucune addition (témoin). Nombre entre parenthèses : T, temps d'exposition, en secondes, de chacune des cultures aux rayonnements ultraviolets.

Les résultats numériques sont indiqués dans les tableaux I à IV. Dans chaque série, la quantité de matière microbienne n'est pas exprimée en valeur absolue, mais par un nombre qui lui est proportionnel et qui permet d'effectuer des comparaisons valables. La figure 2 est la reproduction des courbes de croissance enregistrées automatiquement, correspondant à la série 24 figurant dans le tableau IV.

5° Les courbes d'absorption dans l'ultraviolet, des composés étudiés, ont été établies au moyen du spectrophotomètre Jobin et Yvon. Nous avons exprimé les intensités d'absorption au moyen du coefficient d'extinction moléculaire défini par $\varepsilon = (1/cd) \log (I/I_0)$, c étant la concentration en grammes par litre du composé et d la largeur de la cuve en centimètres.

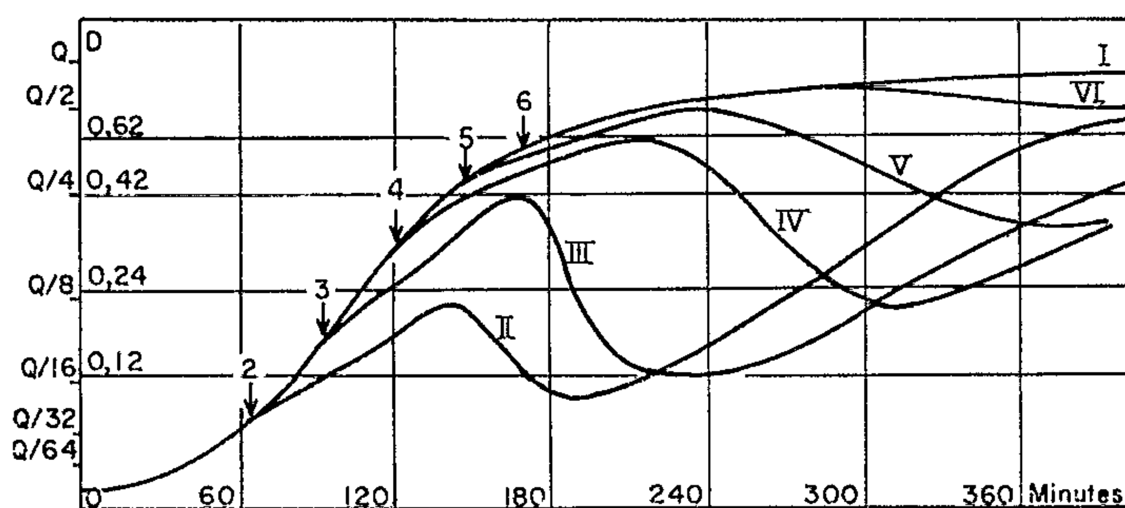


Fig. 1.

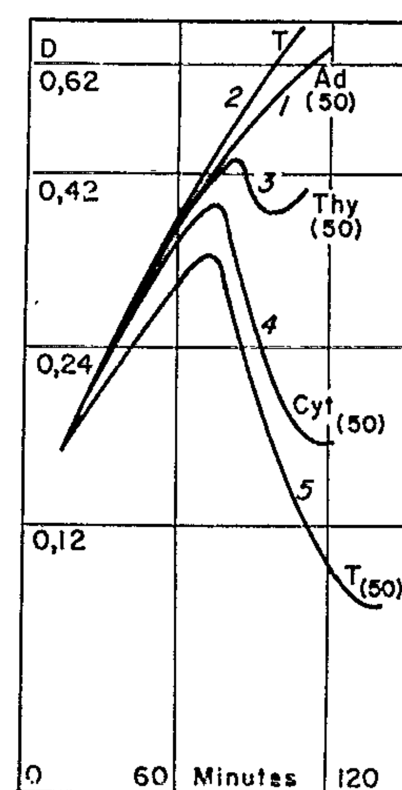


Fig. 2.

L'examen des résultats obtenus pour chaque série d'expériences, fait apparaître certaines fluctuations tenant à la multiplicité des facteurs en cause. Toutefois, en comparant les séries pour lesquelles les facteurs mesurables sont comparables, nous pouvons faire les remarques suivantes : 1° Les bases puriques et pyrimidiques étudiées présentent un pouvoir protecteur important à l'égard de l'induction provoquée par le rayonnement ultraviolet. Pour les concentrations de 0,4 à 0,6 M.10^{-2} en adénine et une dose de rayonnement correspondant à une irradiation de 30 s, dans des conditions expérimentales toujours identiques, aucune image de lyse n'apparaît sur nos courbes de croissance. Pour que la lyse apparaisse et atteigne des valeurs du même ordre que celle du témoin, il faut utiliser des doses de rayonnement dépassant parfois trois fois la dose appliquée à la culture témoin. Pour des concentrations moléculaires semblables, la thymine et la cytosine diminuent mais ne suppriment pas la lyse de la culture soumise à l'induction. L'action protectrice de la thymine est supérieure à celle de la cytosine et le classement de leur activité, par ordre décroissant, est le suivant :

Adénine > Thymine > Cytosine.

Or, on sait que le classement de ces bases par ordre décroissant de leur résistance aux radiations ultraviolettes et par ordre décroissant de leur énergie de résonance par électron π est le suivant :

Adénine (3,844) > Cytosine (2,280) > Thymine (2,050) [4].

2° Si l'on admet que l'effet inducteur provient pour la plus grande partie, du rayonnement $\lambda = 2\,537$ Å, cet effet sera d'autant moins grand que la valeur de l'absorption moléculaire de la base ajoutée à la culture, sera plus grande. L'étude des courbes d'absorption moléculaire, que nous avons établies dans nos conditions expérimentales, donne pour $\lambda = 2\,537$ Å les valeurs suivantes d'absorption moléculaire ε de l'adénine, de la thymine et de la cytosine :

$$\varepsilon_{ad} = 12\,250, \quad \varepsilon_{thy} = 6\,300, \quad \varepsilon_{cyt} = 5\,500.$$

Le classement de ces bases par ordre décroissant de leur intensité d'absorption (pour $\lambda = 2\,537$ Å) est donc le suivant :

Adénine > Thymine > Cytosine.

Nous avons obtenu expérimentalement ce même classement des bases par ordre décroissant de la valeur de leurs effets protecteurs à l'égard de l'induction par un rayonnement ultraviolet.

(*) Séance du 24 août 1964.

(1) A. LWOFF, L. SIMINOVITCH et N. KJELDGAARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 815-859.

(2) M. FAGUET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1810.

(3) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Result of Quantum mechanical calculations of the electronic structure of biochemicals*, t. 1 et 2, 1961.

(4) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 905.

(5) M. FAGUET, *La Photoélectricité dans l'enregistrement de la croissance bactérienne*, préface de J. Tréfouël, Hermann, Paris, 1941, n° 898; *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)